

52712

Н. Г. ПОЛЯНСКИЙ,  
Г. В. ГОРБУНОВ,  
Н. Л. ПОЛЯНСКАЯ

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНИТОВ



МОСКВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1976



Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л.

Методы исследования ионитов. М., «Химия», 1976.

Книга посвящена методам испытания и исследования ионитов трехмерной структуры. В первой теоретической главе рассмотрена классификация, строение и важнейшие свойства таких ионитов, включая их термическую стойкость, дана краткая характеристика наиболее распространенных типов этих сорбентов. В последующих главах рассмотрен широкий круг практически важных вопросов, включающих подготовку ионитов к исследованию и методы изучения основных свойств: физико-механических и сольватационных, электрохимических и обменных. Отдельные главы посвящены методам исследования состава и строения ионитов, кинетики и равновесия обмена, термической устойчивости. Специально рассмотрены экспресс-методы испытаний ионитов, в том числе рекомендуемые ГОСТ.

Книга предназначена для работников научно-исследовательских учреждений, химиков в лабораториях и на производствах, синтезирующих или использующих иониты, преподавателей и студентов высших учебных заведений химического профиля, а также для специалистов смежных дисциплин.

208 с., 25 табл., 34 рис., список литературы 340 ссылок.

П-  $\frac{20503-078}{С50(01)-76}$  78-76

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
<b>Глава I. Общие сведения об ионитах . . . . .</b>	<b>7</b>
§ 1. Основная терминология и классификация . . . . .	7
§ 2. О несоответствии реальной структуры ионитов принятым формулам элементарных ячеек . . . . .	12
§ 3. Сорбционные свойства ионитов . . . . .	16
§ 4. Ионизация ионитов . . . . .	36
§ 5. Электрохимические свойства ионитов . . . . .	43
§ 6. Сольватационные свойства ионитов . . . . .	46
§ 7. Механические свойства ионитов . . . . .	62
§ 8. Термическая стойкость ионитов . . . . .	65
<b>Глава II. Подготовка ионитов к исследованию . . . . .</b>	<b>71</b>
§ 1. Отбор проб и фракционирование ионитов . . . . .	71
§ 2. Ионообменные колонки и их эксплуатация . . . . .	76
§ 3. Кондиционирование, очистка и получение различных ионных форм ионитов . . . . .	79
§ 4. Регенерация ионитов . . . . .	82
§ 5. Высушивание ионитов . . . . .	86
<b>Глава III. Методы исследования физико-механических свойств ионитов . . . . .</b>	<b>89</b>
§ 1. Ситовой анализ и определение размера зерен ионитов . . . . .	89
§ 2. Методы исследования механических и гидравлических свойств ионитов . . . . .	92
§ 3. Определение плотности и порозности ионитов . . . . .	96
§ 4. Исследование гетерогенности ионитов . . . . .	104
<b>Глава IV. Методы исследования сольватационных и электрохимических свойств ионитов . . . . .</b>	<b>115</b>
§ 1. Определение содержания сольватирующих растворителей в ионитах . . . . .	115
§ 2. Методы исследования набухаемости ионитов . . . . .	120
§ 3. Физико-химические методы исследования взаимодействия ионитов с растворителями . . . . .	123
§ 4. Методы исследования электрохимических свойств ионитов . . . . .	130
<b>Глава V. Методы исследования состава и строения ионитов . . . . .</b>	<b>133</b>
§ 1. Химические методы анализа ионитов . . . . .	133
§ 2. Инструментальные методы исследования состава и строения ионитов . . . . .	139

<b>Глава VI. Методы определения обменной емкости и констант ионизации ионитов</b>	<b>144</b>
§ 1. Общие положения определения обменной емкости	144
§ 2. Химические методы определения обменной емкости	145
§ 3. Инструментальные методы определения обменной емкости	159
§ 4. Методы определения констант ионизации	163
<b>Глава VII. Методы исследования кинетики и равновесия ионного обмена</b>	<b>167</b>
§ 1. Методы исследования кинетики ионного обмена	167
§ 2. Методы исследования равновесия ионного обмена	171
§ 3. Методы исследования необменного поглощения электролитов	175
<b>Глава VIII. Методы исследования термической и химической стойкости ионитов</b>	<b>178</b>
§ 1. Общие замечания о методах исследования термической стойкости	178
§ 2. Методы термической обработки ионитов	179
§ 3. Химические методы количественной оценки термической стойкости ионитов	183
§ 4. Физико-химические методы исследования термической стойкости ионитов	189
<b>Приложение 1. Рекомендуемые формулы для статистической оценки результатов эксперимента</b>	<b>191</b>
<b>Приложение 2. Формулы для пересчета обменной емкости ионитов</b>	
<b>Приложение 3. Решение уравнения (18)</b>	<b>192</b>
<b>Приложение 4. Отнесение основных полос поглощения катионитов в Н-форме и анионитов в ОН-форме</b>	<b>194</b>
<b>Литература</b>	<b>197</b>



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Синтез органических полимеров, называемых ионообменными смолами, по праву считается одним из крупнейших завоеваний химической науки. Удивительное многообразие свойств этих полимеров, а особенно их благоприятные эксплуатационные характеристики обеспечили успешное применение новых сорбентов для решения широкого диапазона научных и практических задач — от виртуозных аналитических разделений и препаративных синтезов органических веществ до извлечения металлов из руд и очистки гигантских объемов природной воды от примесей растворенных электролитов.

Химики ежегодно синтезируют множество новых ионообменных полимеров, проверяя их соответствие предъявляемым требованиям с помощью комплекса методов испытаний, включающего исследование химической и термической стойкости, ИК-спектров, констант ионизации, механической прочности и ряда более привычных показателей: обменной емкости, плотности, набухаемости и др. При наличии надежных методов испытаний синтетик может правильно аттестовать полученный им полимер и определить пути повышения его качества, а технолог предотвратить выпуск некондиционной продукции. Надежные методы испытаний не менее необходимы и потребителю, чтобы правильно выбрать нужную ионообменную смолу, определить режим и аппаратурное оформление процесса. К сожалению, существующая система контроля, основанная на использовании недостаточно полных, а подчас и несовершенных ГОСТ, не всегда соответствует современным требованиям.

Следуя потребностям производства, ученые разработали множество методов испытания и исследования ионообменных смол, которые до сих пор лишь выборочно упоминались в монографиях по ионному обмену.

Настоящая книга является первой попыткой восполнить существующий пробел в области исследования ионообменных полимеров трехмерной структуры. Эти полимеры по праву считаются главными представителями обширной группы сорбентов, способных к обратимому обмену ионов с растворами электролитов и называемых ионитами. Методы исследования редокс-ионитов, комп-

лекситов и жидких ионитов в книге не рассматриваются. Поэтому термин «ионит», для краткости применяемый в дальнейшем тексте, во всех случаях относится к ионообменным полимерам трехмерной структуры.

Книга состоит из восьми глав. Первая глава, являющаяся теоретическим введением, посвящена классификации и краткой характеристике наиболее важных ионитов, их строению и свойствам (включая термическую устойчивость). В последующих главах рассмотрен широкий круг практически важных вопросов, включающих подготовку ионитов к исследованию и методы изучения основных свойств: физико-механических, сольватационных, электрохимических и способность к обмену. Отдельные главы посвящены методам исследования состава и строения ионитов, кинетики и равновесия обмена, термической стойкости. Специально рассмотрены экспресс-методы испытания ионитов, в том числе рекомендуемые ГОСТ. В приложениях даны таблицы справочного характера.

Авторы сердечно благодарят А. А. Лурье, М. И. Лебедеву, П. Е. Тулупова, Л. Б. Зубакову, Ю. А. Лейкина и В. Н. Мазина за прочтение рукописи и ценные замечания, а В. А. Крутицкую и В. А. Лазутину за помощь при оформлении рукописи. Авторы будут глубоко признательны читателям за критические замечания и пожелания.

## § 1. ОСНОВНАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ

*Ионообменные смолы* представляют собой высокомолекулярные органические вещества трехмерной структуры, практически нерастворимые в воде и в органических средах и обратимо обменивающие ионы, входящие в их состав, на эквивалентное количество других ионов того же знака, находящихся в растворе. Для краткости такие полимеры будем называть *ионитами*.

Роль обменных или активных групп выполняют функциональные группы кислотного или основного характера, которые присоединены к высокомолекулярному каркасу, называемому *матрицей*. Иониты, содержащие однотипные функциональные группы, называют монофункциональными. Иониты, содержащие обменные группы различной природы (причем в одной макромолекуле возможно сосуществование как доноров, так и акцепторов протонов), называют полифункциональными.

Обменные ионы, называемые *подвижными* или *противоионами*, связаны с противоположно заряженным ионом обменной группы, называемым *фиксированным* или *анкерным*, ионной или полярной ковалентной связью. Сами фиксированные ионы присоединены к матрице ковалентной связью, полярность которой зависит от электроотрицательности непосредственно связанных атомов и от распределения электронной плотности в той части макромолекулы ионита, к которой принадлежит обменная группа.

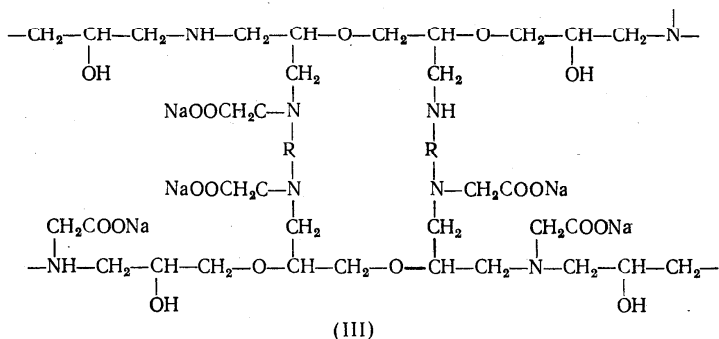
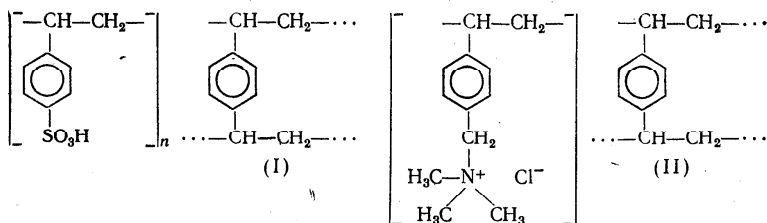
У катионитов (наиболее типичных ионитов с положительно заряженными противоионами) обменными группами являются  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  и  $-\text{PO}(\text{OH})_2^*$ . Замещением ионов водорода на катионы металлов получают различные солевые формы катионитов.

У анионитов (ионитов с отрицательно заряженными противоионами) обменными группами являются главным образом первичные, вторичные, третичные аминогруппы, а также остатки четвертичных аммониевых оснований; все они в водных средах могут находиться в гидроксильной или солевой форме.

*Амфотерные иониты*, представляющие собой биполярные полиэлектролиты трехмерной структуры, содержат и катионо-, и анио-

\* Катионитам с такими группами присущи не только ионообменные, но и комплексообразующие свойства.

нообменные группы, обладая, таким образом, двойственными функциями. Для примера приведем формулы элементарных ячеек катионита КУ-2 (I), анионита АВ-17 (II) и амфотерного ионита (III):



Аниониты, которые содержат три метильных радикала при атоме азота (как АВ-17), относят к I типу. Анионит АВ-27 и его структурные аналоги, содержащие вместо одной из метильных групп радикал  $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ , относят ко II типу.

Число обменных групп в миллиграмм-эквивалентах (мг-экв), приходящихся на 1 г ионита, определяет его *полную обменную емкость* (ПОЕ). Для полифункциональных ионитов часто возникает необходимость дифференцированного определения обменной емкости по различным активным группам.

При введении ионита в неорганическую или органическую жидкость происходит более или менее значительная сольватация противоионов и фиксированных ионов с одновременным увеличением объема, т. е. набуханием полимера. Но трехмерная структура ионитов ограничивает их способность к набуханию. Набухший ионит можно сравнить с губкой, характеризующейся чередованием сгущений и разрежений трехмерной структуры, часто называемой *пространственной сеткой*, через которую и осуществляется движение обменивающихся противоионов. Достаточная проницаемость ионита как для сорбируемых, так и для десорбируемых

ионов является непременным условием полного вовлечения его обменных групп в акты обмена.

Проницаемость обычных ионитов ни в коем случае не следует приписывать наличию макропор. Обменивающиеся ионы перемещаются по «каналам» молекулярных размеров, конфигурация которых определяется химическим строением матрицы и ионита в целом, а также состоянием его сольватации. Согласно классификации Дубинина эти «каналы» называют микропорами. В химии ионитов их иногда называют псевдопорами.

Иониты получают методами сополимеризации или поликонденсации. Соответственно способу их получения иониты подразделяют на полимеризационные и поликонденсационные. Как в тех, так и в других матрица состоит из длинных продольных цепей, соединенных между собой поперечными мостиками той или иной природы (называемыми химическими узлами). Продольные цепи могут механически переплетаться, образуя физические узлы, число которых зависит от условий пребывания ионита: оно уменьшается с повышением температуры и в результате экранирования ионов активных групп молекулами полярных растворителей, вызывающих набухание полимера. Все эти изменения, как и увеличение или уменьшение числа химических узлов, влияют на размер макропор ионитов, а следовательно, и на их проницаемость.

В поликонденсационных ионитах поперечное сшивание продольных цепей осуществляется метиленовыми или метиновыми мостиками, а также азотсодержащими группировками. В полимеризационных ионитах роль сшивающих агентов или кросс-агентов выполняют различные соединения с двумя двойными связями: *n*-дивинилбензол и его изомеры, бутадиев, бис-(*n*-винилфенил)-алкан и др. Применяя соединения с различным числом метиленовых мостиков в молекуле, можно получить серию ионитов с различной проницаемостью. Однако более распространенным путем регулирования проницаемости является введение различного количества кросс-агента на стадии сополимеризации, от которого зависит степень поперечной связанности, или степень сшивания; ее обычно указывают после названия марки ионита. Например, катионит КУ-2×2 получен из сополимера стирола с 2% дивинилбензола, а анионит АВ-17×20 — с 20% этого кросс-агента.

Значительное увеличение размеров макропор удается достичь, применяя в качестве кросс-агентов вещества типа бис-(*n*-винилфенил)-алкана, ариленидиметакриламида или диметакрилового эфира диоксидифенилсульфона, молекулы которых имеют длинные углеродные цепи. Таким путем синтезированы макросетчатые сополимеры, которые превращают в катиониты или аниониты, вводя соответствующие катионо- или анионообменные группы. Макросетчатые иониты поглощают в 2—3 раза больше воды, чем обычные иониты с той же степенью поперечной связанности. Однако наиболее распространенные макросетчатые и обычные иониты на основе сополимера стирола и дивинилбензола слабо набу-

хают в органических, в особенности неполярных, средах. В результате ионный обмен с их участием, если и происходит в данных средах, то очень медленно, а каталитические функции их подчас не реализуются.

Повышение набухаемости катионитов и анионитов в гексане, бензоле, диоксане, четыреххлористом углероде и в других растворителях достигается введением в структуру полимеров гидрофобных, так называемых олеофильных, групп, уменьшающих полярность ионитов и этим обеспечивающих их лучшую сольватируемость. Строеие и методы получения олеофильных ионитов рассмотрены в работе [1].

Дополнительным сшиванием полистирола, содержащего небольшое количество дивинилбензольных мостиков, путем его обработки хлорметиловым эфиром [2] были синтезированы *изопористые полимеры*, характеризующиеся регулярным расположением химических узлов [2]. Аналогичные материалы были получены в результате взаимодействия стирола с диизопропенилбензолом [3]. Аминированием хлорметилированных сополимеров регулярной структуры получают *изопористые аниониты*, отличающиеся от обычных анионитов более высокой механической прочностью, а также неспособностью к необратимому отравлению блокирующими агентами.

Поряду с упомянутыми микропористыми ионитами, не очень удачно называемыми «стандартными» или *непрерывно-гелевыми*, были синтезированы *макропористые иониты* с повышенной гетерогенностью. Они характеризуются развитой внутренней поверхностью за счет наличия переходных пор, сохраняющихся и в обесвоженном полимере. В принципе, пористую структуру можно создать как у полимеризационных, так и у поликонденсационных ионитов. Обычно для этого прибегают к некоторому модифицированию условий сополимеризации мономеров, обеспечивающему значительно большие возможности регулирования свойств сорбентов. В качестве основы для получения макропористых ионитов наиболее применителен макропористый сополимер стирола с дивинилбензолом. Для получения макропористых сополимеров реакцию между мономерами проводят в присутствии индифферентного компонента — низкомолекулярного сравнительно летучего органического растворителя (алифатические или ароматические углеводороды, спирты и др.) или линейного полимера стирола. Удаление первого в результате испарения, а второго — путем экстракции приводит к порообразованию, в результате чего увеличивается пористость сополимера.

Сульфированием макропористых сополимеров получают сульфокатиониты типа КУ-2П или КУ-23, хлорметилированием и последующим аминированием триметиламином — аниониты типа АВ-17П.

Основные преимущества макропористых ионитов по сравнению с микропористыми таковы:

1) повышенная механическая прочность и осмотическая устойчивость;

2) более высокая термостабильность;

3) большая скорость обмена противоионов при их замещении крупными ионами (она может быть в 100 раз больше, чем на микропористых ионитах);

4) обеспечение лучшего хроматографического разделения ряда смесей, в частности органических оснований и кислот;

5) возможность в более широком диапазоне варьировать структуру, изменяя условия синтеза;

6) обеспечение более широких возможностей синтеза, что позволяет провести ряд каталитических реакций, которые в присутствии микропористых ионитов практически не идут.

Таким образом, может быть предложена следующая классификация ионитов: 1) микропористые иониты, часто называемые гелевыми стандартными, непрерывно-гелевыми или псевдопористыми и не имеющие переходных пор (по классификации Дубинина); 2) макропористые иониты\*, для которых характерно наличие переходных пор.

В пределах обоих типов, в зависимости от способа получения полимерной основы, выделяют полимеризационные и поликонденсационные иониты, которые в свою очередь подразделяют на:

катиониты, или катионообменивающие смолы, содержащие положительно заряженные противоионы;

аниониты, или анионообменивающие смолы, содержащие отрицательно заряженные противоионы;

амфотерные иониты, проявляющие двойственные обменные функции. Катиониты и аниониты включают следующие подгруппы, отличающиеся константами ионизации ( $K_{и}$ ) их обменных групп в водородной (катиониты) или гидроксильной (аниониты) форме:

сильнокислотные катиониты —  $K_{и} > 10^{-2}$ ,  $pK < 2$ ;

слабокислотные катиониты —  $K_{и} < 10^{-2}$ ,  $pK > 2$ ;

катиониты со смешанными функциями, содержащие группы разных типов или же однотипные группы (например, фосфонатные), но с различными константами ионизации;

сильноосновные аниониты —  $K_{и} > 10^{-2}$ ,  $pK < 2$ ;

слабоосновные аниониты —  $K_{и} < 10^{-2}$ ,  $pK > 2$ ;

аниониты со смешанными функциями.

Обширная сводка как отечественных, так и зарубежных ионитов приведена в недавно опубликованном справочнике [4].

Наряду с ионообменными полимерами в последние годы получили широкое распространение комплексообразующие иониты, иногда называемые комплекситами, а также редокс-иониты, или электронообменники. У некоторых представителей этих групп обменные функции редуцируются практически полностью, и они ис-

\* Хотя этот термин является общепринятым, нужно отметить, что по классификации Дубинина такие иониты правильнее называть мезопористыми, поскольку размер их пор не превышает 100 нм.

пользуются в их единственном качестве — комплексообразующих или окислительно-восстановительных полимеров; такие сорбенты в данной книге рассматриваться не будут.

## § 2. О НЕСООТВЕТСТВИИ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ИОНИТОВ ПРИНЯТЫМ ФОРМУЛАМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

Вышеприведенные формулы элементарных ячеек отражают лишь идеальную структуру, предполагающую полную однородность матрицы, т. е. неизменное сочетание и взаимное расположение звеньев пространственной сетки, определенную частоту физических узлов, энергетическую тождественность обменных центров и наличие только тех активных групп, которые в этих формулах указаны. Однако имеющийся обширный экспериментальный материал показывает, что матрице реальных ионитов свойственна более или менее *неоднородная структура*, а активные группы могут занимать в ней различное положение или даже иметь природу, не предусматриваемую идеальным химическим строением элементарной ячейки. Неоднородность поликонденсационных ионитов проявляется, например, в нетождественности истинной плотности фракций с различным размером зерен, а также в различии их обменной емкости и относительной набухаемости [5].

Судя по данным обстоятельного исследования отдельных зерен катионитов и анионитов на основе сополимера стирола и дивинилбензола, выполненного с применением методов корреляционного анализа [6, с. 2896], им также присуща неоднородность, хотя и в меньшей степени, чем поликонденсационным полимерам. Неоднородность проявлялась в том, что зерна ионитов меньшего размера обычно имели несколько более высокую обменную емкость. Убедительные доказательства неоднородности различных ионитов получены с применением инструментальных методов. Методами рентгеноструктурного анализа и микроскопии в лучах поляризованного света были обнаружены кристаллические и аморфные участки в зернах карбоксильных катионитов, при этом было установлено, что их внутренняя структура зависит от способа синтеза [7].

Используя ЭВМ для расчетов по результатам исследования ионитов дифракционным методом, авторы [8] установили энергетическую неравноценность обменных групп. Неравномерность их распределения зафиксирована методом рентгеноспектрального локального анализа с помощью электронного зонда [9]. Показано, что отдельные участки катионита КУ-2-8чс в кальциевой форме совсем не содержат ионогенных групп. Данные о гетерогенности ионитов получены методом ядерного магнитного резонанса [10], а также по спектрам электронного парамагнитного резонанса электрона метки 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил-4-ола, введенной в катионит Дауэкс 50 с различной степенью сшивания [11].

Приведенные данные показывают, что синтезируемые иониты нельзя считать индивидуальными веществами в традиционном по-



нимании этого слова. Однако многое можно сделать для повышения качества ионитов, если установить причины гетерогенности и других отклонений от тех идеальных структур, которые представлены формулами элементарных ячеек. В этом плане определенную роль играют молекулярно-кинетические свойства мономеров и образуемых ими полимеров.

К несоответствию между реальной и идеальной формулами элементарной ячейки ионитов приводит уже то обстоятельство, что в силу стерических препятствий на стадии сополимеризации около 20—30% молекул дивинилбензола присоединяются только одной двойной связью, не осуществляя, таким образом, сшивание продольных цепей. Следует указать также на возможную неоднородность химического строения зерен ионитов, обусловленную тем, что сополимеризация стирола с дивинилбензолом протекает не мгновенно. Поскольку константа скорости взаимодействия стирола с дивинилбензолом выше, чем для образования гомополимеров стирола [12, с. 24], участки зерен, заподимеризовавшиеся на начальных стадиях реакции, содержат больше кросс-агента. Аналогичное явление должно наблюдаться и в других случаях сополимеризации, если кинетические параметры образования гомо- и гетерополимеров неодинаковы. Неоднородность полученных сополимеров влечет за собой неоднородность строения синтезируемых из них полимеризационных ионитов.

Как полимеризационным, так и поликонденсационным ионитам присуща неоднородность каждого зерна на молекулярном уровне, обусловленная неравномерным распределением сшивания в матрице, перепутыванием сегментов полимерных цепей и образованием микропор различного размера внутри продольных цепей.

Очень важный для термодинамики ионного обмена и, в частности, для изучения селективности факт неравноценности активных групп по-разному трактуется исследователями. Солдатов [13] и его последователи [8] приписывают ее не локальным сгущениям или разрежениям кросс-агента, а стерическим препятствиям в полимерах с высокой плотностью цепей, мешающим активным группам принять наиболее выгодное энергетическое положение. Связь таких групп с каркасом наиболее напряжена, а сами группы отличаются от остальных более высокой поляризуемостью.

Энергетическую неоднородность объясняют причинами химического характера [12, 14]. Так, рассматривая сульфокатиониты, имеют в виду возможность сульфирования бензольного кольца в орто-, мета- и пара-положениях по отношению к месту его соединения с углеводородной цепью (вероятность замещения по этим центрам различна), а также вступления сульфогрупп в кольца кросс-агента и ароматических примесей к нему. Соответственно 19-ти типам обменных сульфогрупп в реальном катионите, предполагаемым Риманом, равновесие обмена должно определяться тем же числом коэффициентов селективности. Это справедливо и для анионитов, так как хлорметиленовая группа также может вклю-

чаться в 19 различных положений. Неоднородность ионитов еще более усугубляется возможными конформационными переходами в молекулах.

К числу причин химического характера, объясняющих неоднородность ионитов, на наш взгляд, следует также отнести образование водородных связей между соседними функциональными группами. Наличие этих связей, установленных по ИК-спектрам в сульфофенолформальдегидных, фосфорнокислых и карбоксильных катионитах, влияет как на  $pK$  активных групп, так и на их реакционную способность.

Помимо рассмотренных свойств мономеров и полимера большое влияние на формирование реальной структуры ионитов оказывают побочные и последующие реакции на различных стадиях синтеза. В результате побочных процессов окисления — восстановления в сульфофенолформальдегидных катионитах, а также в сульфированном сополимере стирола и бутадиена появляются —COOH-группы, обнаруживаемые химическими и спектральными методами. С побочными процессами связано также появление «неактивных» (т. е. не входящих в обменные группы) атомов серы и фосфора в составе соответствующих катионитов и атомов азота в макромолекулах анионитов. Форма связи «неактивного» фосфора, присутствие которого обнаруживается по различию экспериментально найденной и вычисленной по данным элементного анализа обменной емкости [15], до сих пор не установлена. «Неактивная» сера, по-видимому, входит в состав сульфоновых мостиков и сульфоефирных групп, образующихся в послеполимеризационный период; за счет сульфоновых мостиков увеличивается степень сшивания полимера. При хлорметилировании сополимера стирола с дивинилбензолом послеполимеризационное сшивание происходит за счет образования метиленовых мостиков. Этот процесс особенно важен при малом содержании кросс-агента и может быть использован для получения изопористых сополимеров. Но при неконтролируемом образовании метиленовых мостиков он играет отрицательную роль, произвольно изменяя первоначальную степень сшивания.

Если хлорметилирование вести в присутствии такого сравнительно мягкого катализатора, как тетрахлорид олова, то дополнительных мостиков образуется меньше, чем при выполнении этой стадии синтеза с введением добавок тетрахлорида титана. Следовательно, при соответствующем уровне лабораторной проработки метода синтеза ионитов можно свести побочные процессы к минимуму и этим приблизить реальную структуру выпускаемых полимеров к идеальной. Недостаточность такой проработки, естественно, ведет к несовершенству технологии и к выпуску некондиционной продукции, в которой неоднородность проявляется не только на молекулярном уровне, но и от зерна к зерну, от партии к партии. К такому же результату может привести использование некондиционного сырья и, в частности, технического дивинилбензола переменного состава.

Технический дивинилбензол, обычно применяемый для сополимеризации [16, 17], состоит из 50% мета- и пара-изомеров (в соотношении 2:1), 40% этилстирола (преимущественно мета- и пара-изомеры), 7% диэтилбензола (в основном мета-изомер), около 3% нафталина. Наряду с техническим кросс-агентом для сополимеризации используют индивидуальные изомеры дивинилбензола и из полученных сополимеров готовят сульфокатиониты. Характеристики полученных катионитов приведена в табл. 1.

Таблица 1. Влияние природы кросс-агента на свойства катионитов [16]

Кросс-агент	Содержание дивинилбензола, % (мол.)	Объемная емкость, мг-экв/г	Размер гранул, мм	Количество разрушенных гранул, %	Набухаемость, % (об.)
Технический дивинилбензол	4,0	5,3	1,02	27	212
			0,75	25	
			0,60	10	
			0,38	17	
	8	5,4	1,02	92	95
			0,75	65	
			0,60	32	
			0,38	20	
	12	4,6	1,02	100	78
			0,75	83	
<i>n</i> -Дивинилбензол	8	5,1	0,60	20	89
			0,38	16	
			1,08	88	
			0,75	51	
			0,60	31	
<i>m</i> -Дивинилбензол	8	5,2	0,38	22	70
			1,02	34	
			0,75	22	
			0,60	10	
			0,38	2	

Как видно из табл. 1, набухаемость ионитов зависит от природы использованного кросс-агента. Наименьшую набухаемость и наибольшую осмотическую прочность, о которой можно судить по относительному количеству неразрушенных зерен, имеют катиониты, синтезированные с применением *m*-дивинилбензола. Наибольшую набухаемость при равном количестве введенного дивинилбензола имеет катионит, полученный с использованием технического дивинилбензола; по-видимому, в этом случае большая часть двойных связей не участвует в сополимеризации.

По данным работы [17] значительные добавки диэтилбензола, специально вводимые в кросс-агент, действуют так же, как и примеси в техническом дивинилбензоле, увеличивая рыхлость пространственной сетки. Поэтому с увеличением количества диэтилбензола растет скорость обмена противоионов полученных катионитов на такие крупные катионы, как триэтилбутиламмоний.

Приведенные данные достаточно убедительно показывают своевременность и актуальность постановки вопроса о *стандартизации ионитов*, о создании технических условий, основанных на современных достижениях науки об ионитах [18]. Для готовых ионитов технические условия должны предусматривать определение набухаемости, обменной емкости, химической и термической устойчивости, скорости и селективности ионного обмена, содержания кросс-агента (с применением прямых аналитических способов), а для макропористых сорбентов, кроме того, — основных порометрических характеристик. Для ионитов специального назначения необходимо разработать и ввести в ГОСТ тест на однородность [6].

Специальные технические условия нужно ввести на сополимеры, так как от их свойств и строения зависит качество соответствующих полимеризационных ионитов. В данном случае можно ограничиться определением набухаемости, содержания дивинилбензола и общей пористости.

Строгое соблюдение этих технических условий, разработанных на основе надежных и апробированных методов испытаний, обеспечит адекватность оценки всех продуктов и исключит выпуск некондиционных ионитов, с которыми в настоящее время еще иногда встречается потребитель.

### § 3. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ

#### Обменная емкость ионитов

Самой исчерпывающей характеристикой обменной способности ионита является *полная обменная емкость* (ПОЕ), обусловленная содержанием всех активных групп, независимо от их природы. Для ионитов со смешанными функциями интерес представляет обменная емкость по ионогенным группам определенного вида, обычно по тем из них, которые определяют конкретные особенности данного полимера в условиях его применения или исследования. Если в реальном эксперименте или производственном процессе в обмен вступает только часть противоионов, то говорят о *рабочей емкости ионита*. Эта величина зависит от pH и скорости фильтрования раствора через слой ионита, от размера его зерен и самой ионообменной колонки, от концентрации электролита и температуры, от природы обменивающихся ионов и растворителя. Ясно, что рабочая емкость не является однозначной физико-химической характеристикой ионита. То же нужно сказать и о так называемой *статической обменной емкости* (СОЕ), которую определяют, заливая катионит в Н-форме или анионит в ОН-форме раствором нейтральной соли и титруя аликвотную часть фильтрата, полученного после установления равновесия в системе. Любое изменение условий проведения ионного обмена даст новое значение СОЕ, и потому использование этой величины может привести к ошибочным суждениям о характере активных групп и о свойствах ионита в целом.

Однако следует иметь в виду, что и в статических условиях можно найти *полную обменную емкость*, если для обмена использовать растворы реагентов, связывающих противоионы данного ионита в малодиссоциированные соединения и этим обеспечивающих протекание реакции (по крайней мере, с участием однотипных функциональных групп) до конца. В качестве таких реагентов при исследовании Н катионитов и ОН анионитов применяют, соответственно, сильные щелочи и кислоты, а при определении обменной емкости катионитов в различных солевых формах — ЭДТА (см. гл. VI).

Обменную емкость обычно характеризуют числом миллиграмм-эквивалентов активных групп, отнесенным к единице массы или объема ионита. Часто рассчитывают *весовую емкость* на 1 г сухой смолы ( $E_c$ ) или же на 1 г полимера в состоянии предельного набухания ( $E_n$ ). В кинетических исследованиях весовую емкость часто относят к 1 г матрицы, обычно являющейся наиболее стабильной частью ионита, или же к 1 г матрицы с присоединенными к ней фиксированными ионами. Соотношение между этими величинами определяется выражением:

$$E_c = E/(1 + E\mathcal{E}) = E_n(1 + K_{вл}) \quad (1)$$

где  $\mathcal{E}$  — эквивалентная масса функциональной группы (при отнесении  $E$  к 1 г матрицы) или только противоиона (при отнесении  $E$  к 1 г матрицы и фиксированных ионов), г/мг-экв;  $K_{вл}$  — коэффициент влагоемкости (см. § 6).

Следует отметить, что величина  $E_c$ , рассчитанная по уравнению (1), до некоторой степени условна, так как получение «абсолютно» безводных ионитов без изменения их химической природы, по-видимому, неосуществимо.

Для технических целей часто прибегают к расчету объемной емкости слоя ионита  $E_{сл}$ , которую выражают в мг-экв/см<sup>3</sup>:

$$E_{сл} = E_n d_n (1 - \epsilon) \quad (2)$$

где  $d_n$  — плотность набухшего ионита, г/см<sup>3</sup>;  $\epsilon$  — доля свободного объема или порозность слоя, зависящая от формы и фракционного состава зерен ионита.

Поскольку

$$d_n = (1 + K_{вл}) d_c / (1 + K_{вл} d_c) \quad (3)$$

где  $d_c$  — плотность сухой смолы, г/см<sup>3</sup>,

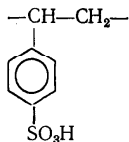
уравнение (2) принимает вид:

$$E_{сл} = E_c d_c (1 - \epsilon) / (1 + K_{вл} d_c) \quad (4)$$

Таким образом, для расчета  $E_{сл}$  необходимо знать емкость и плотность сухой смолы, коэффициент влагоемкости и долю свободного объема в слое.

Если реальная структура элементарной ячейки отвечает идеальной, то весовую обменную емкость нетрудно найти расчетным путем. Приведем примеры такого расчета для катионитов КУ-2 и КФ-2, принимая, что содержание дивинилбензола в исходных сополимерах составляет 10% (мол.). Это означает, что на каждые

9 стирольных звеньев приходится 1 дивинилбензолный мостик. Учитывая, что эквивалентная масса одного сульфостирольного



звена—приблизительно 184, а дивинилбензола 130, найдем эквивалентную массу элементарной ячейки:  $184 \times 9 + 130 = 1786$ . Следовательно, на 1786 мг полимера приходятся 9 мг-экв обменных групп, а в 1000 мг должно содержаться около 5 мг-экв. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными. Это соответствие указывает как на отсутствие «неактивной» серы, так и на правильность сделанного допущения о сульфировании каждого стирольного звена. Теоретический расчет обменной емкости катионита КФ-2, исходя из формулы элементарной ячейки, при  $n=9$  (эквивалентная масса равна 2632) дает общее содержание обменных атомов водорода 13,7 мг-экв/г. Результат эксперимента намного меньше, что отвергает предположение о содержании двух фосфоновых групп в каждом метиленстирольном звене. Тот факт, что активная группа содержится не в каждом ароматическом кольце, иногда находит свое отражение в формулах элементарной ячейки; это весьма типично для сульфофенолформальдегидных катионитов. Чем меньше степень замещения ароматических колец функциональными группами, тем ниже значение весовой обменной емкости катионита или анионита.

Если в процессе синтеза или эксплуатации ионита в его структуре появляются новые активные группы, не предусматриваемые идсальной формулой элементарной ячейки, это может привести к превышению экспериментального значения обменной емкости по отношению к расчетному. В таких случаях очень важно установить природу активных групп, так как от нее (часто не в меньшей степени, чем от величины ПОЕ) зависят эксплуатационные свойства ионитов. Полезную информацию в этом плане дают кривые потенциометрического титрования ионитов, которые будут рассмотрены ниже.

Обменные свойства ионитов со смешанными функциями в некоторой степени зависят от взаимного влияния функциональных групп. Этим объясняется, например, тот факт, что содержание серы в катионитах на основе о-фенолсульфоокислоты, вычисленное по величине полной обменной емкости, больше найденного элементарным анализом. Диссоциация фенольных гидроксидов таких катионитов усиливается под влиянием электроноакцепторных свойств сульфогрупп; в результате вместе с последними титруется некоторая часть фенольных гидроксидов.

При наличии «неактивных» атомов серы или фосфора в соответствующих катионитах и азота в анионитах титриметрические мето-

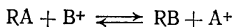
ды дают меньшее значение обменной емкости, чем расчет по данным элементного анализа. Сопоставление этих значений позволяет получить ценную информацию о побочных реакциях на стадии включения в смолы обменных групп. При корректном определении серы с введением необходимых поправок на соосаждение при образовании сульфата бария для сульфополистирольного катионита типа КУ-2 установлено точное соответствие между сопоставляемыми величинами [19, с. 282]. В катионите КУ-1, напротив, обменная емкость, вычисленная по содержанию серы, на 13% больше найденной методом нейтрализации. Того же порядка расхождение установлено между общим содержанием фосфора в катионите КФ-1 и его содержанием только в активных группах. У его макропористого аналога катионита КФ-11 эта разница достигает 52% [15]. У низкоосновных анионитов электронодонорные функции значительной части атомов азота могут быть сильно ослаблены; тогда методы нейтрализации, несмотря на введение избытка соляной кислоты, дают величину СОЕ, а не ПОЕ.

Все изложенное показывает, что определение истинных значений ПОЕ и установление их связи с данными элементного анализа и принятыми формулами ячеек ионитов подчас является нелегкой задачей, требующей комплексного решения с применением различных методов исследования.

### Некоторые вопросы равновесия, кинетики и динамики ионного обмена

#### *Равновесие обмена*

Как правило, ионный обмен является обратимой химической реакцией. В соответствии с этим, независимо от исходного состава системы



где R — матрица ионита с присоединенным к ней фиксированным ионом;  $A^+$  и  $B^+$  — подвижные ионы,

должно достигаться состояние равновесия, удовлетворяющее закону действующих масс.

Ионообменное равновесие обусловлено концентрацией раствора, свойствами ионита и обменивающихся ионов, а также температурой. В подавляющем большинстве случаев ионит селективно поглощает один из противоионов, вследствие чего относительная концентрация последних в твердой и жидкой фазах неодинакова. Селективность ионного обмена проявляется в различии абсолютных значений коэффициентов распределения ионов  $\chi_A$  и  $\chi_B$ , которые для рассматриваемого равновесия можно определить как

$$\chi_A = \bar{X}_A / X_A \quad \text{и} \quad \chi_B = \bar{X}_B / X_B \quad (5)$$

где  $\bar{X}_A$  и  $\bar{X}_B$  — эквивалентные доли ионов  $A^+$  и  $B^+$  в ионите;  $X_A$  и  $X_B$  — в растворе.

Деля  $\chi_B$  на  $\chi_A$ , получим коэффициент селективности, или концентрационную константу обмена  $K_{B/A}$ , которая, в отличие от термодинамической константы равновесия, зависит от концентрации обменивающихся ионов:

$$K_{B/A} = \bar{X}_B X_A / \bar{X}_A X_B \quad (6)$$

Введя поправки на коэффициенты активности ионов в растворе  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$ , получают уточненный коэффициент селективности  $K'_{B/A}$ :

$$K'_{B/A} = \bar{X}_B / \bar{X}_A \cdot X_A \gamma_A / X_B \gamma_B = K_{B/A} \gamma_A / \gamma_B \quad (7)$$

Если в исследуемой системе концентрация иона  $A^+$  и  $B^+$  во внешнем растворе не выше 0,02 М, то отношение  $\gamma_A / \gamma_B$ , независимо от абсолютных значений  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$ , приближается к единице. Тогда расчет по уравнению (6) дает значение  $K_{B/A} \approx K'_{B/A}$ . Расчет константы обмена при более высокой концентрации внешнего раствора требует введения поправки на отношение  $\gamma_A / \gamma_B$ . Вместо него можно вводить отношение средних коэффициентов активности  $\gamma_{\pm}$  растворенных электролитов АС и ВС (где С — коион, например ион хлора), поскольку  $\gamma_A / \gamma_B = \gamma_{A\gamma_C} / \gamma_{B\gamma_C} = (\gamma_{\pm AC})^2 / (\gamma_{\pm BC})^2$ .

Следует отметить, что постоянство значений уточненного коэффициента селективности сохраняется только при данной степени замещения. С изменением  $\bar{X}_A$  величина  $K'_{B/A}$  изменяется; соответствующие графики имеют вид прямых или кривых линий (иногда с экстремумом). В таких случаях рассчитывают истинную, или термодинамическую, константу обмена:

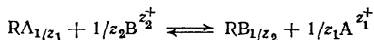
$$K^0_{B/A} = \bar{X}_B \bar{\gamma}_B / \bar{X}_A \bar{\gamma}_A \cdot X_A \gamma_A / X_B \gamma_B = K'_{B/A} \bar{\gamma}_B / \bar{\gamma}_A \quad (8)$$

Поскольку определение  $\bar{\gamma}_A / \bar{\gamma}_B$  затруднительно, предлагается избрать стандартное состояние ионита в А- и В-формах, в котором  $\bar{\gamma}_A$  и  $\bar{\gamma}_B$  равны единице.

Истинная константа равновесия обмена разновалентных ионов с зарядами  $z_1$  и  $z_2$ , по Никольскому [20], выражается уравнением:

$$K^0_{B/A} = \bar{a}_B^{1/z_2} \bar{a}_A^{1/z_1} / \bar{a}_A^{1/z_1} \bar{a}_B^{1/z_2} \quad (9)$$

соответствующим взаимодействию эквивалентного числа ионов ионита и раствора:



На основе теоремы Больцмана Никольский показал, что соотношение коэффициентов активности ионов в твердой фазе не меняется, если свободная энергия их взаимодействия со средой остается постоянной. С известным приближением такое положение справедливо при замещении одного противоиона в ионите на другой, и это позволяет пользоваться для расчета констант обмена уравнением, аналогичным уравнению (7), в котором активности ионов в твердой фазе заменены их концентрациями:

$$K'_{B/A} = c_B^{1/z_2} a_A^{1/z_1} / c_A^{1/z_1} a_B^{1/z_2} \quad (10)$$



где  $a_A$  и  $a_B$  — активности катионов с зарядами  $z_1$  и  $z_2$  в растворе;  $c_A$  и  $c_B$  — концентрации противоионов в твердой фазе, выражаемые в экв на 1 кг или в мг-экв на 1 г сухого ионита.

Этот способ выражения концентрации обеспечивает постоянство константы обмена в довольно широком интервале значений степени замещения противоионов [21].

В разбавленных растворах электролитов с концентрацией до 0,1 н. при постоянной ионной силе можно рассчитать константу  $K_{B/A}$ , заменяя активности концентрациями ионов в растворе в мг-экв/мл или экв/л и выражая их концентрацию в твердой фазе в мг-экв/г или экв/кг:

$$K_{B/A} = c_B^{1/z_2} X_A^{1/z_1} / c_A^{1/z_1} X_B^{1/z_2} \quad (11)$$

Термодинамика ионного обмена наиболее обстоятельно рассмотрена в монографиях [22, 23], но методические аспекты изучения ионообменных равновесий там не затрагиваются. Авторы обеих монографий приводят обширный материал о влиянии различных факторов на ионообменное равновесие: температуры, природы растворителя, степени сшивания, обменной емкости, набухания и образования ионных пар (или комплексов) между обменивающимися ионами и функциональными группами. Весь этот перечень подчеркивает особую важность точной физико-химической характеристики ионитов как основы для изучения и осмысливания ионообменного равновесия и многих его приложений.

### *Динамика ионного обмена*

Пусть в верхнюю часть колонки с катионитом RA с определенной скоростью вводится раствор соли BX с концентрацией  $c_0$ . Если процесс протекает во всех частях колонки равновесно и конвекция в жидкой фазе отсутствует, то вводимый раствор прежде всего вытеснит воду, находящуюся в свободном объеме фильтрующего слоя. Соответствующий объем раствора BX войдет в контакт с ионитом. При этом самый верхний слой ионита вступит в обмен только с частью соли и выделит в раствор эквивалентное количество ионов  $A^+$ . При дальнейшем движении раствора по колонке установится новое равновесие со следующим слоем ионита, а в его верхний слой войдет новая порция соли BX с начальной концентрацией  $c_0$ , в которой произойдет частичный обмен  $B^+$  на  $A^+$ . При установлении новых равновесий с нижележащими слоями ионита концентрация  $B^+$  в растворе снизится до нуля, а взамен появятся ионы  $A^+$  в эквивалентном количестве  $c_0$ . Таким образом, из колонки будет выходить раствор AX с концентрацией  $c_0$ , а ионит будет все больше и больше насыщаться ионами  $B^+$ ; его верхние слои перейдут в B-форму. В результате по высоте колонки образуются слои различного состава.

Если поглощаемый ион имеет большее сродство к смоле, чем вытесняемый, то между этими слоями и A-формой ионита образуется резкая граница без промежуточного слоя ионита в смешанной форме. При продолжающемся пропускании раствора BX через колонку граница будет перемещаться с постоянной скоростью вниз крутым фронтом при неизменной и равной  $c_0$  концентрации AX в

фильтрате. После того как самый нижний слой ионита перейдет в В-форму, в очередной порции фильтрата концентрация  $A^+$  снизится до нуля, концентрация  $B^+$  повысится до  $c_0$ . Происходящие изменения наглядно изображены графиком зависимости концентрации одного из ионов, вступающих в обмен (или отношения концентрации фильтрата и исходного раствора), от объема этого фильтрата или продолжительности прохождения раствора через колонку. Кривые, получающиеся при таком построении, называются *выходными кривыми*. Наиболее типичные формы выходных кривых представлены на рис. 1. Абсциссе  $OA$  на рис. 1а соответствует объем чистой воды, вытесненной из колонки. Разность между абсциссами точек

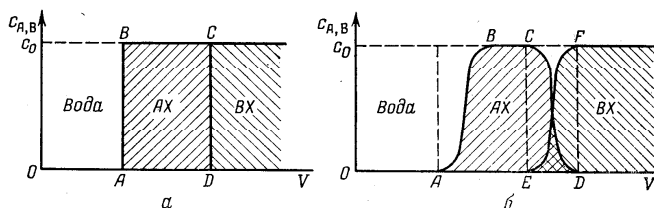


Рис. 1. Состав фильтрата при идеальном процессе в колонке (а) и выходные кривые для реального процесса (б).

$D$  и  $A$  равна объему раствора, из которого ион  $B^+$  извлекался нацело, а площадь прямоугольника  $ABCD$  отвечает полной динамической обменной емкости фильтрующего слоя ионита. Момент появления  $BX$  в фильтрате называется *проскоком*; в рассматриваемом случае в фильтрате после проскока сразу достигается предельная концентрация иона  $B^+$ .

В реальных условиях фильтрования раствора  $BX$  через колонку, осложненных возможной конвекцией и диффузией ионов, после вытеснения чистой воды предельная концентрация  $AX$  в фильтрате (равная  $c_0$ ) достигается постепенно (рис. 1б). Между В-формой ионита (сверху) и его А-формой (снизу) появляется промежуточная зона, в которой присутствуют оба противоиона. Концентрация ионов  $B^+$  в этой зоне с увеличением расстояния от верха колонки уменьшается, ионов  $A^+$  — возрастает. Как только промежуточная зона достигнет нижнего края фильтрующего слоя, произойдет проскок, но соответственно формс фронта поглощения в колонке сниженье концентрации  $A^+$  и рост концентрации  $B^+$  произойдут не скачком (как на рис. 1а), а постепенно. При этом ветви  $CD$  и  $EF$  выходных кривых на рис. 1б, соответствующие этим изменениям, будут тем круче, чем выше селективность поглощения иона  $B^+$  и чем больше скорость ионообменного процесса. Поэтому все факторы, ускоряющие ионный обмен (повышение температуры, уменьшение размера зерен смолы), вызывают увеличение крутизны ветвей

$CD$  и  $EF$ , сближая, таким образом, выходные кривые идеального (равновесного) и реального (неравновесного) обмена.

При дальнейшем пропускании раствора  $BX$  наступит, наконец, такой момент, когда из ионита будут вытеснены все противоионы  $A^+$  и он нацело перейдет в форму  $B$ . Начиная с этого момента концентрация  $BX$  в фильтрате достигнет ее значения в исходном растворе ( $c_0$ ). Площадь, ограниченная выходной кривой  $ABCD$  и осью абсцисс, соответствует *полной динамической обменной емкости (ПДОЕ)* слоя ионита в колонке; она должна быть равна величине ПОЕ того же количества сорбента, найденной статическими методами [19, с. 276]. Площади  $ABCE$  соответствует так называемая *динамическая обменная емкость (ДОЕ)*, иначе называемая емкостью до проскока или рабочей емкостью. Отношение  $(ДОЕ/ПДОЕ) \cdot 100\%$ , называемое *относительной динамической обменной емкостью (ОДОЕ)*, определяет степень использования ионита до проскока в конкретных условиях ионообменного процесса в колонке и является важной эксплуатационной характеристикой работы фильтрующего слоя. На величину ДОЕ благоприятно влияет повышение температуры, уменьшение размера зерен, увеличение длины колонки и замедление фильтрования раствора. Эти факторы обеспечивают приближение реальной выходной кривой к идеальной.

Для трактовки выходных кривых применяют также теорию тарелок. Она представляет слой сорбента состоящим из ряда теоретических тарелок, каждая из которых находится в равновесии с соответствующей порцией фильтруемого раствора. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), в зависимости от кинетики ионообменного процесса может быть от нескольких сантиметров до долей миллиметра; эффективность разделения смесей на ионитовых колонках при прочих равных условиях с уменьшением ВЭТТ растет [24, с. 404]. Наиболее обстоятельный обзор теории динамики ионного обмена можно найти в монографии Рачинского [25].

### *Кинетика ионного обмена*

Кинетика реакций ионного обмена зависит от скорости следующих стадий:

1) диффузии ионов во внешнем растворе, так называемая *внешняя диффузия*, рассматриваемая по Нернсту, как диффузия через жидкостную пленку;

2) диффузии через толщу зерна ионита, к его активным группам (гелевая или внутренняя диффузия);

3) химической реакции обмена ионов;

4) диффузии вытесненных противоионов из внутренних зон зерна ионита к периферии (гелевая или внутренняя диффузия);

5) диффузии этих ионов в фазу раствора (внешняя диффузия).

Определяющей кинетику является скорость самой медленной из перечисленных стадий, которая называется лимитирующей ста-

дией процесса. Экспериментальное определение лимитирующей стадии важно не только для выяснения механизма реакции, но и для решения ряда практических вопросов оптимизации ионообменных процессов и управления ими: выбор типа ионита, наиболее пригодного для каждого конкретного случая, рекомендаций по его зернению и степени сшиванию, температурных условий и скорости фильтрации растворов через колонку.

Проблема распознавания лимитирующей стадии, подробно рассмотренная в монографиях [22—24], решается на основе фундаментального кинетического анализа ионообменных процессов, выполненного Бойдом с сотр. [26]. Как показали эти авторы, кинетические уравнения имеют сравнительно простой вид, если изменениями состава ионита в результате ионного обмена можно пренебречь. Наиболее полно это условие обеспечивается при изотопном обмене, в котором сохраняется постоянство общей концентрации обменивающихся ионов в обеих фазах. Достаточным приближением к этой модели являются реакции неизотопного обмена ионов радиоактивных изотопов, концентрация которых (в силу очень высокой чувствительности анализа) может быть ничтожно малой по сравнению с обменной емкостью ионита; обменивающийся микрокомпонент может вводиться в раствор макрокомпонента значительной ионной силы. Анализируемый раствор, из которого происходит сорбция, пропускают через тонкий слой ионита с зернами одинакового размера с такой высокой скоростью, что изменениями состава жидкой фазы можно пренебречь (метод тонкого слоя). По прошествии определенного промежутка времени смолу промывают и анализируют, получая необходимые данные для суждения о кинетике процесса ионного обмена. По результатам анализа рассчитывают степень достижения равновесия  $F$ :

$$F = Q/Q_{\infty} \quad (12)$$

где  $Q$  — сорбция ионов из раствора за время  $t$ ;  $Q_{\infty}$  — равновесная сорбция.

Если лимитирующей стадией является сам акт обмена ионов, то

$$\lg(1 - F) = -(S/2,303)t \quad (13)$$

Величину  $S$  вычисляют по уравнению

$$S = k_1 m_{A^+} + k_2 m_{B^+} = -d \ln(1 - F)/dt \quad (14)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — соответственно константы скорости прямой и обратной реакций;  $m_{A^+}$  и  $m_{B^+}$  — концентрации обменивающихся ионов  $A^+$  и  $B^+$  в растворе.

Как видно из уравнения (13),  $\lg(1 - F)$  является линейной функцией продолжительности ионообменной реакции  $t$ . По утверждению Римана [12, с. 75], до сих пор не обнаружено ни одного примера ионообменного процесса, кинетика которого лимитируется химической реакцией обмена.

Вывод уравнения для кинетики ионного обмена, лимитирующегося внешней диффузией, был выполнен на основе предположения

о постоянстве концентрации раствора и коэффициента распределения адсорбирующегося иона  $A^+$  между фазами:

$$\lg(1 - F) = -(R/2,303) t \quad (15)$$

Константа скорости диффузии  $R$  определяется соотношением

$$R = 3D_i/r_0\Delta r_0\chi_0 \quad (16)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии через пленку толщиной  $\Delta r_0$ , покрывающую зерно ионита радиусом  $r_0$ ;  $\chi_0$  — коэффициент распределения, т. е. отношение концентрации сорбирующегося иона  $A^+$  в ионите к концентрации того же иона в растворе в условиях равновесия.

Нетрудно видеть, что уравнения (13) и (15) по аналитическому выражению идентичны, так что получение линейной зависимости между  $\lg(1 - F)$  и  $t$  не позволяет еще однозначно распознать природу лимитирующей стадии. Следует отметить, что та же зависимость установлена для пленочной кинетики при изучении реакции методом ограниченного обмена в статических условиях [12, с. 77].

Вывод кинетического уравнения ионообменного процесса, скорость которого лимитируется гелевой диффузией, был сделан для шарообразных частиц ионита в предположении о постоянстве концентрации сорбируемого вещества в растворе:

$$F = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-D_i \pi^2 n^2 t / r_0^2) \quad (17)$$

Для частиц ионита в форме плитки или бруска соответствующее уравнение имеет вид:

$$F = 1 - (8/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} [1/(2n-1)^2] \exp[-(2n-1)^2 \pi^2 D_i t / 4x_0^2] \quad (17a)$$

где  $n$  — целые числа натурального ряда, начиная с 1;  $D_i$  — коэффициент диффузии ионов в фазе ионита;  $x_0$  — половина толщины плитки.

Если частицы ионита имеют форму деформированного шара, то лучшие результаты получают при использовании уравнения (17a) [26]. Если же частицы имеют точно шарообразную форму, то для практических расчетов пользуются более компактной формой уравнения (17):

$$F = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-B t n^2) \quad (18)$$

где  $B = D_i \pi^2 / r_0^2$  и называется константой скорости гелевой диффузии.

Проверка применимости уравнения (18) сводится к построению графика зависимости  $Bt$  от  $t$ , который должен быть прямолинейным, если процесс лимитируется гелевой диффузией. Значения  $Bt$  удобно определять по экспериментально найденным величинам  $F$  с помощью специальной таблицы (см. приложение 3). По величине  $B$  и известному радиусу зерен смолы можно рассчитать среднее значение коэффициента диффузии  $D_i$ .

При малых значениях  $F$  ( $\leq 0,05$ ) сорбированный ион находится практически в наружной сферической оболочке зерна ионита. Тогда вместо уравнения (18) можно пользоваться приближенным уравнением [26]:

$$F = 1,08 \sqrt{D_i t} \quad (19)$$

Та же зависимость установлена при исследовании гелевой кинетики методом ограниченного обмена [12, с. 77].

Хотя теория Бойда, обобщенная вышеприведенными уравнениями, была предложена для изотопного обмена, многие исследователи пытались распространить ее на обмен разных ионов, пренебрегая при этом как различием их подвижности, так и наличием градиентов коэффициентов активности и давления в фазе ионита. В результате таких попыток для ряда случаев, например для обмена на карбоксильных катионитах, доказано соответствие кинетики реакции уравнению (18). Однако совпадение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами еще не является окончательным свидетельством достоверности теории и может быть следствием взаимной компенсации различных погрешностей или случайного удачного сочетания условий опыта.

Удобной характеристикой относительной скорости обменных реакций с участием ионитов является время полуобмена  $t_{1/2}$ . Когда лимитирующей стадией является внешняя диффузия:

$$t_{1/2} = 0,23r_0\Delta r_0\lambda_0/D_i \quad (20)$$

или

$$t_{1/2} = 0,23r_0\Delta r_0[\bar{A}]/D_i[A] \quad (21)$$

где  $[\bar{A}]$  и  $[A]$  — концентрации ионов  $A^+$  в фазе ионита и в растворе.

В случае, когда лимитирующей стадией является гелевая диффузия:

$$t_{1/2} = 0,030r_0^2/D_i \quad (22)$$

Как следует из уравнения (21), относительная скорость обмена пропорциональна коэффициенту диффузии в водной фазе и концентрации раствора и обратно пропорциональна радиусу зерна ионита, толщине пленки и концентрации ионов в твердой фазе.

Для обычных ионитов с размером зерен 1 мм и объемной емкостью 2 мг-экв/см<sup>3</sup> время полуобмена ионов при значении коэффициента диффузии порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, толщине пленки  $\Delta r_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  см и концентрации обменивающихся ионов 0,01 и 0,001 экв/л составляет соответственно 0,7 и 6,5 ч. По данным Бойда [26], кинетика обмена при концентрации растворов до 0,003 М управляется внешней диффузией. С повышением концентрации при остальных неизменных условиях диффузионный поток в пленке увеличивается, и это приводит к совместному влиянию на кинетику и внешней, и гелевой диффузии. Теоретическая интерпретация такой «смешанной» кинетики представляет большие трудности. При дальнейшем повышении концентрации до 0,10 М

и выше диффузия через пленку протекает настолько быстро, что лимитирующей становится гелевая диффузия. Экспериментальные данные, согласующиеся с уравнением (22), свидетельствуют о независимости скорости обмена от концентрации раствора в этой области.

Как следует из уравнения (21), скорость обмена, лимитируемого внешней диффузией, должна до определенного предела возрастать с увеличением скорости перемешивания взаимодействующих фаз или фильтрации раствора через колонку. По достижении этого предела обмен контролируется гелевой диффузией, а в промежуточной области действует «смешанная» кинетика.

Радиус зерна ионита при лимитировании процесса гелевой диффузией гораздо сильнее влияет на скорость обмена, чем при лимитировании внешней диффузией. Если при прочих равных условиях опыта уменьшать размер частиц, то гелевая диффузия ускоряется гораздо сильнее пленочной. При некотором значении радиуса проникновение ионов через пленку станет самым медленным процессом и будет управлять скоростью обмена. При промежуточных значениях радиуса зерен смолы должна действовать «смешанная» кинетика.

Для обоих механизмов лимитирования характерна прямая пропорциональная зависимость между скоростью обмена и значениями соответствующих коэффициентов диффузии [уравнения (21) и (22)]. Следовательно, на кинетику реакций должны влиять все факторы, от которых зависят значения коэффициентов диффузии. Значение коэффициентов внутренней диффузии  $D_i$  зависит от: структуры смолы и ее однородности; набухаемости смолы, а следовательно, от природы функциональных групп; степени сшивания и свойств растворителя (в неводных средах иониты, как правило, набухают слабо и потому обмен происходит значительно медленнее, чем в водных растворах [27, с. 82]); коэффициента селективности, определяющего интенсивность взаимодействия ионов с функциональными группами; природы обменивающихся ионов ( $D_i$  уменьшается с увеличением радиуса и повышением заряда ионов); температуры (температурный коэффициент внутридиффузионного процесса составляет 4—8% на  $1^\circ\text{C}$ ).

На коэффициент пленочной диффузии  $D_e$  влияет природа обменивающихся ионов и растворителя, а также температура (температурный коэффициент составляет 3—5% на  $1^\circ\text{C}$ ).

Эти выводы имеют силу и для обмена ионов различной подвижности, хотя они были сделаны на основании уравнений (20) и (22), полученных для частного случая изотопного обмена.

Приведем в обобщенном виде основные признаки, по которым можно распознавать лимитирующую стадию процесса.

Признаки, характерные для обмена, лимитируемого внешней диффузией:

1) время полуобмена изменяется прямо пропорционально, а скорость реакции — обратно пропорционально радиусу зерен;

- 2) скорость реакции не зависит от степени сшивания ионита;  
3) константа скорости пленочной диффузии  $R$  является линейной функцией концентрации раствора и скорости его протекания через колонку;

4) константа скорости диффузии обратно пропорциональна коэффициенту распределения  $\chi_0$ , следовательно, при больших  $\chi_0$  внешнедиффузионное лимитирование наиболее вероятно;

5) энергия активации обмена составляет 17—25 кДж/моль.

Признаки, характерные для обмена, протекающего при лимитировании гелевой диффузией:

1) время полуобмена изменяется прямо пропорционально, а скорость реакции — обратно пропорционально квадрату радиуса зерен ионита;

2) скорость реакции зависит от степени сшивания и других факторов, влияющих на набухаемость ионита;

3) постоянство коэффициента диффузии для каждой пары значений  $F$  и  $t$  (этот критерий достаточно строго выдерживается лишь для изотопного обмена, нарушаясь в случаях обмена ионов разной подвижности, особенно при наличии ложного равновесия [28]);

4) скорость обмена не зависит от концентрации раствора, скорости его пропускания через колонку или интенсивности перемешивания реакционной смеси;

5) энергия активации реакции составляет 21—42 кДж/моль.

Признаки, характерные для обмена, лимитируемого самим химическим процессом:

1) время полуобмена не зависит ни от радиуса зерен ионита, ни от скорости фильтрации раствора через колонку или перемешивания реакционной массы;

2) скорость реакции не зависит от степени сшивания ионита;

3) скорость реакции является линейной функцией концентрации раствора;

4) энергия активации обмена находится на том же уровне, что и в обычных химических реакциях.

Роль химического процесса в кинетике ионного обмена рассмотрена в монографии [22, с. 301].

Следует отметить, что большинство упомянутых критериев применимо для распознавания лимитирующей стадии обмена ионов различных элементов, хотя они вытекают из теории Бойда, использующей закон Фика при условии постоянства коэффициента диффузии, которое соблюдается в случае изотопного обмена.

Для количественных расчетов кинетики ионного обмена вместо закона Фика применяют уравнения Нернста — Планка, которые содержат добавочный член, учитывающий влияние градиента электрического потенциала, возникающего за счет различия скорости диффузии противоионов А и В [29, с. 292—296]. Ионный обмен разных ионов, характеризующийся лимитированием внешней диффузией, был описан различными теориями [29, с. 304—309], учитывающими селективные свойства ионитов или влияние электри-



ческого поля; некоторые из них имеют ограниченное применение, другие же вообще не могут быть использованы.

Значительные трудности в расчетах ионного обмена создает непостоянство коэффициента взаимной диффузии ионов, меняющегося в зависимости от соотношения концентрации противоионов в ионите. Для оценки скорости обмена рекомендуется использовать гармоническое среднее коэффициентов диффузии ионов А и В:

$$\bar{D} = 2\bar{D}_A\bar{D}_B/(\bar{D}_A + \bar{D}_B) \quad (23)$$

Если, однако, степень замещения противоионов В в ионите на ионы А незначительна, то значение  $\bar{D}$  приближается к  $\bar{D}_A$ . Зная величину  $\bar{D}$ , можно определить природу лимитирующей стадии ионного обмена, пользуясь следующими приближенными критериями:

при гелевой диффузии

$$(\bar{c}\bar{D}\Delta r_0/cDr_0)(5 + 2K_{B/A}) \ll 1 \quad (24)$$

при внешней диффузии

$$(\bar{c}\bar{D}\Delta r_0/cDr_0)(5 + 2K_{B/A}) \gg 1 \quad (25)$$

где  $\bar{c}$  и  $c$  — общая концентрация противоионов в ионите и в растворе;  $\bar{D}$  и  $D$  — коэффициенты диффузии в ионите и в растворе;  $K_{B/A}$  — коэффициент селективности.

Как отмечает Гельферих, при высокой селективности возможно, что при одинаковых условиях обмен ионов В на ионы А может контролироваться внешней диффузией, а А на В — гелевой. Таким образом, в обмене различных ионов влияние концентрации раствора на природу лимитирующей стадии не столь определенно, как в изотопном обмене.

Детальное рассмотрение вопросов кинетики ионного обмена и диффузии ионов имеется в монографиях [22, 24],

## Необменное поглощение электролитов

Иониты представляют собой гели, содержащие так называемый недиаализуемый, т. е. неспособный к диффузии, фиксированный анион (у катионитов) или катион (у анионитов). При погружении ионита в раствор сильного электролита, имеющего один общий с ним ион, наряду с набуханием твердой фазы наблюдается диффузия в нее растворенного вещества. Вместе с общим ионом диффундирует и ион противоположного знака, заряженный так же, как и фиксированный ион, и называемый *коионом*.

Если, например, поместить катионит, имеющий фиксированные анионы  $A^-$  и противоионы  $Na^+$  с начальной концентрацией  $c_1$ , в раствор  $NaCl$  с концентрацией каждого иона  $c_2$ , то вследствие неравенства  $c_1$  и  $c_2$  электролит будет диффундировать в гель. Поскольку анион  $A^-$  является недиаализуемым, диффузия не приведет к полному выравниванию концентраций, а дойдет до некоторого равновесного состояния, характеризующегося равенством общей

концентрации катионов и анионов в каждой фазе и, следовательно, электронейтральностью:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c_2 - x \quad (26)$$

$$[\bar{\text{Na}}^+] = [\bar{\text{A}}^-] + [\bar{\text{Cl}}^-] = c_1 + x \quad (27)$$

символы с черточками сверху, как обычно, относятся к фазе ионита, без них — к раствору;  $[\text{Cl}^-] = x$ .

Состояние термодинамического равновесия в такой системе, по Доннану, описывается равенством произведения концентраций диализуемых ионов в обеих фазах:

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2 \quad (28)$$

откуда

$$c_1x + x^2 = c_2^2 - 2c_2x + x^2 \quad (29)$$

$$x = c_2^2 / (c_1 + 2c_2) \quad (30)$$

Для реальных условий наиболее типичен случай, когда  $c_2 \ll c_1$ . Пренебрегая соответственно этому неравенству значением  $c_2$  в знаменателе уравнения (30), получим, что  $x = c_2^2 / c_1$ , т. е. в ионит должно проникать тем меньше электролита, чем больше концентрация недиализуемых ионов. Следовательно, иониты с слабокислотными или слабоосновными группами, в которых концентрация свободных ионов незначительна, должны более сильно поглощать необменный электролит, чем сульфокатиониты или аниониты типа четвертичных аммониевых оснований [23, с. 63, 66]. Сильно сшитые иониты с малой обменной емкостью должны слабее сорбировать необменный электролит, чем иониты того же типа, но с меньшим содержанием кросс-агента.

Если  $c_2 \gg c_1$ , то  $c_1$  в уравнении (30) пренебрежимо мала и тогда  $x = c_2/2$ , т. е. электролит должен распределяться между фазами практически равномерно. Хотя это условие нереализуемо для ионитов, выпускаемых современной промышленностью, все же ясно, что в концентрированных растворах электролитов количество необменно поглощенного электролита может составить существенную долю обменной емкости ионита. Поэтому расчет общей концентрации противоионов, выполняемый при определении констант равновесия реакций обмена без учета доннановского поглощения, неправилен [30]. Принимая во внимание, что необменная сорбция электролитов влияет на сольватационные и хроматографические свойства ионитов, а также на их термическую устойчивость, можно легко понять тот интерес, который проявляют исследователи к количественной оценке этого важного явления и экспериментальным методам его изучения.

В современных работах уравнение (28) доннановского распределения 1—1-электролитов приводят к моляльным концентрациям:

$$m^2 = (\bar{m}_a + \bar{m}) \bar{m} \quad (31)$$

где  $\bar{m}$  и  $\bar{m}$  — моляльная концентрация ионов внешнего и внутреннего (т. е. содержащегося в фазе ионита) растворов;  $\bar{m}_a$  — моляльная концентрация фикси-

рованных (анкерных) ионов, определяемая делением обменной емкости на коэффициент влагоемкости.

Все концентрации выражают в единицах моляльности. В случае доннановского распределения в разбавленных растворах электролитов уравнение (31) упрощается и принимает вид:

$$m^2 = \overline{mm}_a \quad (32)$$

так как  $m_a \gg \overline{m}$ . Критерием применимости уравнения (32) является линейная зависимость между  $\lg \overline{m}$  и  $\lg m$ , которая при постоянной моляльной концентрации фиксированных ионов должна выражаться прямой с тангенсом угла наклона, равным двум. При обработке экспериментальных результатов изучения сорбции метиленовой сини анионитом Дауэкс 1 было установлено [31], что тангенс угла наклона прямой  $\lg \overline{m} = f(\lg m)$  в зависимости от степени сшивания сорбента  $\geq 1$ . Различные значения тангенса угла наклона прямой  $\lg \overline{m} = f(\lg m)$  получил Бутаев с соавторами [32], исследовавший необменную сорбцию соляной кислоты сульфополистирольными катионитами в Н-форме с 4, 7, 8, 12, 16 и 24% дивинилбензола. Если же учесть рост моляльности фиксированных ионов с увеличением степени сшивания ионита и концентрации соляной кислоты во внешнем растворе, то в координатных осях  $\lg \overline{m} m = f(\lg m)$  для всех исследованных сорбентов получается общая прямая с тангенсом угла наклона около 2. При этом произведение  $\overline{m} m_a$  не зависит от обменной емкости исследованных ионитов, но увеличивается с ростом моляльной концентрации электролита во внешнем растворе.

По данным тех же авторов, уравнение (32) удовлетворяет экспериментальным данным во всем исследованном интервале концентрации HCl, включая 9,8 М. При этом поглощение в соответствии с уравнением (32) растет с увеличением моляльности внешнего раствора, но падает с возрастанием содержания кросс-агента в катионите и моляльной концентрации фиксированных ионов.

С увеличением концентрации внешнего раствора необменное поглощение анионитами, как и катионитами, растет [12, с. 44], причем при моляльности водной фазы выше 4,5 м будто бы наблюдается концентрирование соляной кислоты в твердой фазе, но достоверность этого результата, по нашему мнению, не очевидна. Влияние степени сшивания на доннановское поглощение сильноосновными анионитами выражено не так четко, как у катионитов [12, с. 44]. Эту аномалию объясняют наличием третичных атомов азота, которые сначала связывают соляную кислоту, а затем выделяют ионы  $\text{Cl}^-$  при последующем промывании сильноосновного анионита водой. По-видимому, правильность этого суждения нуждается в дополнительной проверке.

Помимо упомянутых факторов, доннановское поглощение зависит от природы распределяющегося электролита [23, с. 63], в том

числе от зарядов обоих диффундирующих ионов [33, с. 65], а также от физико-химических свойств растворителя.

Из безводных растворителей катиониты и аниониты очень слабо поглощают электролиты [28], однако следует отметить, что эти наблюдения могут быть обусловлены недостижением равновесия из-за малой скорости диффузии. О доннановском поглощении из смешанных сред известно очень мало. Некоторые из имеющихся данных указывают (против ожидания) на его усиление с уменьшением диэлектрической проницаемости среды. В частности, сильнокислотный катионит сорбирует соляную кислоту в большем количестве из водных растворов уксусной кислоты, чем из воды [34]. Закономерность доннановского поглощения хлорной кислоты из смесей  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$ , по данным той же работы, имеет сложный характер, зависящий от концентрации распределяющегося вещества.

По данным Глюкауфа и Уоттса [35—36], показатель степени при активности ионов во внешнем растворе оказался равным 1,42, а не 2, как того требовала теория Доннана. Авторы надеялись разрешить возникшее противоречие, объяснив аномалию неоднородностью исследованных ионитовых мембран, заключающейся в непостоянстве плотности сшивания и концентрации фиксированных ионов. По их мнению, в ионите имеются участки с низким содержанием кросс-агента, поглощающие очень большое количество обменного электролита. Однако концепция повышенной гетерогенности ионита, высказанная Глюкауфом, вызвала сомнение некоторых исследователей [37], указавших на отсутствие прямых доказательств, на ее противоречие известным данным о структуре этих полимеров, изученной методом протонного магнитного резонанса [10], и, наконец, на неправомерное использование авторами модели диффузии из гомогенной плоской пластинки для оценки количества сорбированного обменного электролита.

Бойд и Банцль применили метод, свободный от произвольных предположений, рассчитанный на прямое измерение количества сорбированного электролита по изменению радиоактивности коионов  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{22}\text{Na}$  в растворе. Благодаря высокой чувствительности анализа метод позволял оценивать значения коэффициента распределения  $\chi_d$  до 0,001. Применяв для описания обменного поглощения электролитов термодинамическую трактовку Доннана и Гуггенгейма, авторы определили коэффициент распределения как:

$$\chi_d = (|z_c| m / \bar{m}_T)^{|z_c/z_d|} (\gamma_{\pm} / \bar{\gamma}_{\pm})^{(n_c + n_d)/n_c} \exp(-\pi \bar{V} / RT) \quad (33)$$

где  $\bar{m}_T$  — моляльность ионов в фазе ионита, равная сумме моляльностей фиксированных ионов и коионов;  $\gamma_{\pm}$  и  $\bar{\gamma}_{\pm}$  — средние моляльные коэффициенты активности в водном растворе и в ионите;  $n_c$  и  $n_d$  — число коионов и противоионов распределяющегося электролита с зарядами, соответственно,  $z_c$  и  $z_d$ ;  $\pi$  — давление набухания;  $\bar{V}$  — парциальный мольный объем электролита в фазе ионита.

Поскольку экспоненциальный множитель в уравнении (33) имеет постоянное значение, приближающееся к 1, а в разбавленном растворе величина  $m_T$  равна моляльности фиксированных ионов, то при постоянстве отношения  $\gamma_{\pm}/\bar{\gamma}_{\pm}$  логарифм коэффициента распределения ( $\lg \chi_d$ ) согласно уравнению (33) является линейной функцией логарифма моляльности электролита в наружном растворе  $\lg m$ ; тангенс угла наклона прямой должен быть равен отношению  $z_c/z_d$ . Исследовав поглощение электролитов катионитом Дауэкс 50W $\times$ 8 и анионитом Дауэкс 1 $\times$ 8, авторы показали, что тангенс угла наклона прямой  $\lg \chi_d = f(\lg m)$  в случае сорбции NaCl ( $z_c=1$ ) равен 1, а в случае сорбции CaCl<sub>2</sub> ( $z_c=2$ ) анионитом и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $z_c=2$ ) катионитом — 2. Соблюдение линейной зависимости, как и соответствие значений углового коэффициента прогно-

Таблица 2. Средние коэффициенты активности и моляльности поглощенных электролитов [37]

$m$	$\gamma_{\pm}$	$\bar{m}_a$	$\bar{m}_c$	$\bar{\gamma}_{\pm}$
Система NaR. NaCl. H <sub>2</sub> O				
0,00543	0,924	5,570	$9,29 \cdot 10^{-6}$	0,698
0,00981	0,903	5,572	$2,69 \cdot 10^{-5}$	0,724
0,0178	0,876	5,575	$9,63 \cdot 10^{-6}$	0,673
0,0294	0,850	5,578	$2,81 \cdot 10^{-4}$	0,632
0,0379	0,836	5,581	$4,62 \cdot 10^{-4}$	0,624
0,0634	0,805	5,590	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,594
0,1436	0,757	5,617	$6,91 \cdot 10^{-3}$	0,552
Система NaR, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O				
0,0263	0,610	5,580	$1,11 \cdot 10^{-4}$	0,168
0,0349	0,577	5,583	$2,08 \cdot 10^{-4}$	0,171
0,0489	0,537	5,589	$5,85 \cdot 10^{-4}$	0,158
0,0707	0,493	5,599	$2,05 \cdot 10^{-3}$	0,138
0,0908	0,463	5,607	$4,92 \cdot 10^{-3}$	0,124
0,1130	0,438	5,617	$7,96 \cdot 10^{-3}$	0,124
Система RCl, NaCl, H <sub>2</sub> O				
0,00836	0,909	4,454	$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,816
0,01285	0,891	4,456	$4,65 \cdot 10^{-5}$	0,796
0,02418	0,861	4,459	$1,91 \cdot 10^{-4}$	0,713
0,0546	0,814	4,469	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,630
0,0595	0,809	4,471	$1,17 \cdot 10^{-3}$	0,667
0,1005	0,777	4,485	$3,56 \cdot 10^{-3}$	0,619
0,1170	0,768	4,490	$4,79 \cdot 10^{-3}$	0,614
Система RCl, CaCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O				
0,0232	0,650	4,464	$6,96 \cdot 10^{-5}$	0,215
0,0462	0,585	4,476	$4,38 \cdot 10^{-5}$	0,208
0,0630	0,557	4,485	$1,12 \cdot 10^{-3}$	0,197
0,0823	0,534	4,495	$2,93 \cdot 10^{-3}$	0,179
0,0896	0,527	4,499	$3,51 \cdot 10^{-3}$	0,181
0,1181	0,506	4,514	$7,20 \cdot 10^{-3}$	0,180

Примечание.  $\bar{m}_a$  и  $\bar{m}_c$  — моляльности фиксированных ионов и коионов.

зам теории, свидетельствует о применимости уравнения (33) к не-обменной сорбции электролитов.

Этот факт подтверждает правомерность теории распределения Доннана для необменного поглощения электролитов ионообменными материалами и дает возможность использовать уравнение (33) для расчета средних значений коэффициента активности сорбированной соли в фазе ионита  $\gamma_{\pm}$ . Значения этой величины для различных электролитов, а также найденные экспериментально моляльности коионов в твердой фазе приведены в табл. 2 [37]. Там же указаны значения средних коэффициентов активности в водном растворе, рассчитанные для соответствующих электролитов по уравнениям Гуттенгейма.

Рассматривая данные табл. 2, нужно прежде всего отметить незначительное поглощение электролитов из очень разбавленных растворов; его точная оценка требует высокочувствительных методов анализа. Из табл. 2 видно также, что коэффициенты активности всех электролитов, особенно  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ , в фазе смолы значительно ниже, чем в водном растворе, но их отношение для каждой соли сравнительно мало изменяется с ионной силой раствора. По мере увеличения моляльности электролита в водной фазе значения  $\gamma_{\pm}$  падают, что противоречит данным других исследователей, но вполне соответствует прогнозам теории сильных электролитов. При корректном проведении эксперимента исследование доннановского равновесия представляет собой ценный метод определения коэффициентов активности электролитов в ионообменных материалах.

### **Поглощение неионизированных или слабоионизированных веществ**

Наиболее часто применяемой мерой равновесного поглощения неэлектролитов и слабых электролитов является коэффициент распределения молекул, который определяют как отношение моляльных концентраций сорбата в фазе смолы и раствора. Иногда сорбируемость выражают в миллимолях поглощенного сорбата на 1 мг-экв активных групп ионита. Поглощению этих веществ электрические силы не препятствуют, и поэтому многие из них (в основном полярные) сорбируются ионитами в гораздо больших количествах, чем сильные электролиты.

Изотермы сорбции, которые строят в координатных осях  $m=f(m)$ , могут иметь различную форму, но часто они прямолинейны [23, с. 69]. Величина сорбции на данном ионите для различных веществ в зависимости от строения их молекул меняется в широких пределах [38, 39]. Это хорошо видно из данных табл. 3 [39].

Как видно из приведенных данных, на каждую активную группу катионитов приходится от 2 до 6 молекул спирта, по-видимому образующих водородные связи с кислородными атомами анкерного иона. Эфиры образуют водородные связи через протон актив

Таблица 3. Сорбция некоторых органических веществ катионитами [39]

Катионит	Содержание ДВВ, %	Обменная емкость, мг-экв/г	Сорбируемость, ммоль/мг-экв			
			этанол	этил-акрилат	бутанол	бутил-акрилат
КУ-2	8	4,75	3,87	0,78	3,11	0,36
КУ-2	8	4,49	3,58	0,78	2,72	0,43
КУ-2	16	4,91	3,26	0,70	2,46	0,30
КУ-2	24	4,87	2,17	0,57	1,57	0,20
СБС-1	—	3,14	5,75	0,82	3,59	0,40

ной группы и кислородный атом карбонильной группы, поэтому их сорбируемость гораздо меньше. Менее полярные, чем спирты, алифатические кислоты сорбируются слабее, причем для первых членов гомологического ряда установлен ряд сорбируемости [38]:  $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Судя по положению отдельных кислот в этом ряду, сорбция зависит не только от междипольного взаимодействия, но и от лондоновского притяжения углеводородной части молекул скелетом смолы. Видимо, по этой причине алифатические кислоты сравнительно легко десорбируются водой, а ароматические кислоты предпочтительно вымываются спиртом.

Как видно из табл. 3, сорбция при прочих равных условиях зависит от химического строения ионитов. Как и в случае доннановского поглощения сильных электролитов, она уменьшается с ростом содержания кросс-агента. В слабокислотных катионитах и слабоосновных анионитах электростатические препятствия сорбции незначительны, и потому по значению коэффициента распределения неэлектролиты, слабые и сильные электролиты меньше отличаются друг от друга, чем при поглощении этих веществ сульфокатионитами или ионитами типа четвертичных аммониевых оснований.

Природа противоионов катионитов и анионитов по-разному влияет на сорбируемость неэлектролитов, но в большинстве случаев иониты в водородной или гидроксильной форме сорбируют большее количество различных веществ, чем в солевых формах.

Сорбция из двух- и многокомпонентных систем до сих пор изучалась недостаточно, хотя этот вопрос имеет огромное значение как для хроматографии, так и для ионитного катализа. Для органических веществ известны случаи отклонения от идеальности, обусловленные межмолекулярным взаимодействием компонентов и непостоянством их коэффициентов активности, а также зависимостью набухаемости смолы от состава жидкой фазы. При одновременном присутствии электролитов и неэлектролитов последние поглощаются (по необменному механизму) избирательно. Исключение электролита из фазы ионита проявляется тем сильнее, чем меньше заряд противоионов и больше заряд коионов; эти эффек-

ты находят применение в хроматографии [24, с. 144]. Сорбция неэлектролитов в присутствии электролитов зависит от концентрации компонентов смеси и взаимодействия неполярной части молекул с углеводородным скелетом ионита, а для веществ кислотно-основного характера, кроме того, — от положения протолитического равновесия [40].

#### § 4. ИОНИЗАЦИЯ ИОНИТОВ

По состоянию ионизации сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты сравнимы, но не идентичны водным растворам сильных кислот и оснований. Согласно представлениям Семенченко и Бьеррума, ионы в растворах могут притягиваться друг к другу, образуя ионные пары. В водной среде, благодаря высокой диэлектрической проницаемости растворителя, силы кулоновского притяжения незначительны и потому степень ассоциации ионов мала. В ионитах, для которых характерна высокая плотность заряда ионов при относительно малой подвижности фиксированных ионов и ограниченной гибкости полимерной цепочки, степень ассоциации значительно больше. Косвенным проявлением этого факта являются меньшие значения коэффициентов активности электролитов в фазе ионита, чем в растворе (см. табл. 2). Прямое доказательство наличия пар в анионитах типа четвертичного аммониевого основания и в сульфокатионитах получено методами электронного парамагнитного [41] и ядерного магнитного [42] резонанса. Образующиеся пары, однако, нельзя ни в коей мере сравнивать с нейтральными молекулами; даже в обезвоженном катионите протоны имеют очень высокую подвижность.

Сигналы спектра ЯМР катионита КУ-2 значительно сдвинуты в слабое магнитное поле, что объясняется высокой ионизацией сульфогрупп. Для набухшей смолы КБ-4 характерно небольшое смещение сигналов ЯМР, а для фосфорнокислого катионита они даже совпадают с сигналами воды. Отсюда авторы работы [42] заключают, что карбоксильная группа несколько диссоциирована на ионы, а фосфиновая не образует их даже при высокой степени гидратации.

Надежной количественной характеристикой ионизации слабokислотных катионитов и слабоосновных анионитов является константа ионизации  $K$ , определяемая различными методами. Как и при изучении водорастворимых кислот и оснований, наиболее распространенным методом определения констант ионизации является потенциометрическое титрование. Этот метод основан на том, что Н-катиониты и ОН-аниониты титруют щелочью и кислотой соответственно подобно растворимым кислотам и основаниям. Кривые потенциометрического титрования катионитов и анионитов напоминают по форме кривые титрования растворимых кислот и оснований. При наличии активных групп различных типов с достаточно большим различием констант ионизации на кривых титрова-



ния ионитов, так же как и растворимых электролитов, обнаруживается несколько скачков. Однако имеются и существенные отличия, обусловленные тем, что противоионы ионитов, реагирующие с титрантом, находятся в твердой фазе.

Во-первых, начальное значение рН при титровании катионитов выше и притом тем выше, чем слабее кислота. Соответственно, начальное значение рН при титровании анионитов тем ниже, чем слабее титруемое основание.

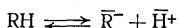
Во-вторых, кривые потенциометрического титрования ионитов в воде идут гораздо более полого, а скачки рН вблизи точки эквивалентности обозначаются менее четко, чем при титровании растворимых кислот или оснований. Добавки нейтральной соли, например NaCl или KCl, выправляют этот дефект, снижая к тому же потери титранта за счет доннановского распределения [33, с. 37].

В-третьих, при титровании ионитов в среде разбавленных индифферентных электролитов может наблюдаться суспензионный эффект, заключающийся в различии рН суспензии смолы и находящегося в равновесии с ней раствора [43, 44]. В случае суспензий и паст ионитов он может достигать 1—3 единиц рН, быстро уменьшаясь с ростом концентрации индифферентного электролита.

В-четвертых, в отличие от растворимых кислот или оснований, свойства ионита существенно изменяются в результате повышения суммарного заряда фиксированных ионов и изменения набухаемости при добавлении каждой порции титранта. В результате отрыв следующих противоионов затрудняется и кислотно-основные свойства ионитов по мере увеличения степени нейтрализации ослабевают. По этой причине константа ионизации слабоосновных анионитов и слабокислотных катионитов не является постоянной величиной и зависит от степени нейтрализации.

Следует отметить, что время установления равновесия обмена в реальных условиях потенциометрического титрования меняется в широком интервале в зависимости от константы ионизации активных групп и строения матрицы. Для сильнокислотных катионитов или сильноосновных анионитов оно не больше 1—2 ч, для слабокислотных катионитов или слабоосновных анионитов достигает (особенно вблизи точки эквивалентности) нескольких недель. Поэтому для ускорения работы берут большое число навесок ионита, соответствующее числу планируемых экспериментальных точек на кривой потенциометрического титрования.

Для количественных расчетов при титровании многие авторы применяют уравнение Гендерсона — Гассельбаха. Для равновесия ионизации катионита



имеем

$$[\bar{R}][\bar{H}]/[RH] = K \quad (34)$$

Если общая концентрация активных групп равна  $c$ , а степень ионизации их  $\alpha$ , то

$$\{\alpha c/[c(1 - \alpha)]\} [\bar{H}^+] = \{\alpha/(1 - \alpha)\} [\bar{H}^+] = K \quad (35)$$

Логарифмируя уравнение (35), умножая обе части равенства на  $-1$  и пренебрегая различием между активностью и концентрацией, получаем уравнение Гендерсона — Гассельбаха:

$$pK - \bar{pH} - \lg [\alpha / (1 - \alpha)] \quad (36)$$

в котором  $\alpha$  будет соответствовать степени нейтрализации ионита (т. е. доле нейтрализованных активных групп) на разных стадиях титрования, а  $\bar{pH}$  — концентрации ионов водорода в фазе ионита. Выведенное для катионитов уравнение (36) имеет силу и для анионитов.

Применяя условие доннановского равновесия [см. уравнение (29)] к диализуемым ионам системы, состоящей из катионита и добавленного к нему перед титрованием хлорида натрия, имеем:

$$a_{H^+} \cdot a_c = \bar{a}_{H^+} \cdot \bar{a}_c; \quad a_{Na^+} \cdot a_c = \bar{a}_{Na^+} \cdot \bar{a}_c \quad (37)$$

где  $a_c$  и  $\bar{a}_c$  — активность коиона (например, хлора) во внешнем растворе и в фазе ионита.

Логарифмируя уравнение (37)

$$\bar{pH} - pH = \lg (\bar{a}_c / a_c) = \lg (a_{Na^+} / \bar{a}_{Na^+}) \quad (38)$$

и подставляя в уравнение (36) вместо  $\bar{pH}$  (который непосредственно определить трудно), получаем:

$$\begin{aligned} pK &= pH - \lg [\alpha / (1 - \alpha)] + \lg (\bar{a}_c / a_c) = \\ &= pH - \lg [\alpha / (1 - \alpha)] + \lg (a_{Na^+} / \bar{a}_{Na^+}) \end{aligned} \quad (39)$$

Для приближенных практических расчетов обычно ограничиваются так называемой кажущейся константой ионизации (строго говоря, не являющейся постоянной)

$$pK_k = pH - \lg [\alpha / (1 - \alpha)] = pK + \lg (\bar{a}_{Na^+} / a_{Na^+}) \quad (40)$$

которую нетрудно найти по легко определенному  $pH$  внешнего раствора и степени нейтрализации ионита.

Согласно уравнению (40)  $pH$  внешнего раствора является линейной функцией  $\lg [\alpha / (1 - \alpha)]$ , а тангенс угла наклона прямой должен быть равен 1. Однако в действительности, при графическом изображении результатов потенциометрического титрования линейных полимерных кислот, например полиметакриловой кислоты [45] и ионитов трехмерной структуры [46], были замечены гораздо более высокие значения тангенса угла наклона  $n$ , сохранявшие постоянство только при определенных условиях титрования данного полимера. С учетом параметра  $n$  уравнение (40) принимает вид [47]:

$$pK_k = pH - n \lg [\alpha / (1 - \alpha)] \quad (41)$$

Параметр  $n$  связан с электростатическим взаимодействием соседних функциональных групп.

Из уравнения (41) вытекают важные следствия.

1. Практически полная ионизация активных групп ( $\alpha = 0,99$ ), при которой почти все они вовлекаются в ионный обмен, наступа-

ет при  $pH = pK_k + 2n$ . Зная  $pK$ , можно рассчитать степень ионизации (нейтрализации) ионита при любом значении  $pH$ .

2.  $pH$  внешнего раствора является линейной функцией  $\lg[\alpha/(1-\alpha)]$ ; по отрезку, отсекаемому на оси ординат прямой  $pH = f[\alpha/(1-\alpha)]$ , нетрудно найти кажущуюся константу ионизации ионита, а по тангенсу угла наклона — величину  $n$ .

3. При  $\alpha = 0,5$ , независимо от значения  $n$  в уравнении (41),  $pK_k = pH$ . Для этой единственной точки кривой потенциометрического титрования уравнения (36) и (41) дают тождественные значения  $pK$  [48]. Поэтому расчет  $pK$  по значению  $pH$  при  $\alpha = 0,5$  стал традиционным и используется большинством авторов работ по ионному обмену. Однако нужно иметь в виду, что найденное значение  $pK$  является условным и характеризует лишь одно состояние замещения противоионов ионита. С увеличением степени замещения  $\alpha$  растут трудности отрыва очередных противоионов, вызывая понижение константы ионизации [49]\*. Поэтому зависимость  $pK = f(\alpha)$ , выражаемая уравнением (36), в целом более точно описывает кислотно-основные свойства ионита, чем индивидуальные значения констант ионизации, вычисляемые по этому уравнению при той или иной конкретной степени нейтрализации. Экстраполяцией функции  $pK = f(\alpha)$  на  $\alpha = 0$  можно найти значение  $pK$ , соответствующее состоянию ионизации исходного ионита до его взаимодействия с титрантом. Пожалуй, именно оно является более объективным критерием для сравнения кислотно-основных свойств различных ионитов, чем обычно определяемая величина  $pK$  при  $\alpha = 0,5$ .

Величина  $pK$  зависит от многих факторов, из которых важнейшими являются следующие.

1. Строение функциональной группы, определяющее распределение электронной плотности и степень поляризации связи противоиона с фиксированным ионом.

2. Строение матрицы и степень сшивания ионитов с однотипными активными группами. С увеличением содержания кросс-агента набухаемость ионита уменьшается. Соответственно понижается диэлектрическая проницаемость ионита, вызывая ослабление диссоциации и катионитов, и анионитов [46, 47].

3. Диэлектрическая проницаемость внешнего раствора [50], увеличение которой при изменении состава смешанных сред вызывает снижение  $pK$ .

4. Природа титранта влияет на ход кривых потенциометрического титрования и  $pK$  [46, 51], так как от значений радиуса и валентности замещающего противоиона, определяющих его поляризационные свойства, зависит электростатический потенциал в фазе ионита. По данным исследований многих авторов, величина  $pK$  различных карбоксильных катионитов растет с гольдшмид-

\* Автор работы [49] допускает симбатное изменение константы ионизации с ростом  $\alpha$  в случае скачкообразного повышения диэлектрической проницаемости в фазе смолы.

товским радиусом замещающего иона, однако в статье [51] приводятся обратные соотношения.

5. Температура. По данным Густафсона [52],  $pK_K$  карбоксильного катионита с 5% дивинилбензола с повышением температуры от 15 до 35 °C повышается на 0,01—0,06 единицы в зависимости от ионной силы раствора. Гораздо больше изменяется  $pK_a$  слабоосновных анионитов, что указывает на значительное понижение их основности при нагревании. С повышением температуры от 20 до 80 °C  $pK_a$  трех исследованных марок анионитов (Деацитит G, Амберлит IRA-93, Деацитит M) уменьшался на 1,0—1,5 единицы, полученные результаты использованы [53] для расчета термодинамических функций (изменение энтропии и энтальпии).

Влияние температуры на  $pK$  ионитов изучено сравнительно мало.

6. Концентрация индифферентного электролита, в присутствии которого электростатическое притяжение противоиона к фиксированному иону уменьшается [54]. При увеличении концентрации соли во внешнем растворе в 10 раз  $pK$  ряда исследованных ионитов [46, 52] снижается примерно на 1. Как показал Солдатов, рассмотревший ионообменные равновесия и нейтрализацию слабых электролитов с единых позиций [55, с. 162—174], эти соотношения должны иметь силу при любой степени нейтрализации ионита.

Смещение кривых потенциометрического титрования под влиянием изменения концентрации электролита можно оценить с помощью соотношения Никольского [20], показавшего, что при постоянном числе поглощенных металлических ионов двум различным значениям их активности  $a'$  и  $a''$  в растворе соответствуют разные значения  $pH$ , равные  $pH'$  и  $pH''$ , причем

$$pH'' - pH' = (1/z) \lg(a'/a'') \quad (42)$$

где  $z$  — заряд замещающего иона.

Как видно из уравнения (42), увеличение в 10 раз активности однозарядных ионов, находящихся в равновесии с Н-катионитом, вызовет снижение  $pH$  равновесного раствора на 1.

Экспериментальные данные о влиянии большинства перечисленных факторов на величины  $pK_K$  и  $n$  [см. уравнение (41)] карбоксильных катионитов, полученных сополимеризацией акриловой или метакриловой кислоты с дивинилбензолом, приведены в табл. 4. Для сравнения там же указаны оба параметра для линейных полимеров акриловой или метакриловой кислот. В качестве титрантов использованы едкий натр (едкое кали) и гидроокись тетраметиламмония  $(CH_3)_4NOH$  [46].

Как показывают данные табл. 4, оба параметра уравнения Гендерсона—Гассельбаха зависят не только от природы полимеров, но от условий титрования. Отсюда следует, что сравнительное изучение различных ионитов необходимо осуществлять при постоянной (и не изменяющейся в процессе титрования) ионной

Таблица 4. Средние значения  $pK_K$  и  $n$  карбоксильных полимеров [46]

Полимер	Содержание ДВБ, %	Титрант	Значения $pK_K$ и $n$ при концентрации нейтральной соли (М)					
			0		0,01		1,0	
			$pK_K$	$n$	$pK_K$	$n$	$pK_K$	$n$
Полиметакриловая кислота (0,01 н.) Полиметакрилат	0	NaOH	7,2	2,0	6,6	1,7	5,2	1,2
	0,5	$(CH_3)_4NOH$	7,3	2,2				
		NaOH	8,5	1,5	7,0	1,4	5,5	1,3
		$(CH_3)_4NOH$	8,5	1,5	7,6	1,6	6,4	1,5
	2	NaOH	8,9	1,8	7,2	1,8	6,9	1,7
Полиакриловая кислота (0,01 н.) Полиакрилат	16	$(CH_3)_4NOH$	9,5	1,9	8,0	2,0	5,7	1,9
		NaOH	9,8	1,7	8,7	1,6	6,7	1,5
		$(CH_3)_4NOH$	10,5	2,3	9,4	2,0	7,9	1,7
	0	KOH	6,4	2,2	6,0	2,3	4,7	1,5
	2	$(CH_3)_4NOH$	6,5	2,3	6,2	2,5		
		KOH	7,3	2,1	6,7	1,8	5,1	1,7

силе внешнего раствора, с использованием одного и того же титранта.

Многие исследователи шли по другому пути, пытаясь определить истинные (термодинамические) константы ионизации. Интересны два подхода. Один из них, основанный на применении теории сильных электролитов к нейтрализации линейных [45] и трехмерных [48] полиэлектролитов, дает при разных концентрациях электролитов близкие значения констант ионизации, но не учитывает специфики ионитов, связанной с особенностями строения пространственной сетки. Более глубоким является второй подход, учитывающий влияние не только доннановского распределения, но и изменения энергии системы за счет электростатического взаимодействия фиксированных ионов и вызываемого им изменения конфигурации цепей полимера. Первоначально развитый Михаэли и Качальским [56] применительно к сильнонабухающим гелям, т. е. слабо сшитым полимерам, этот подход впоследствии распространен Густафсоном [52] и Чаттерджи [57] на катиониты с средним содержанием кросс-агента. В основу теории Качальского положена модель матрицы, состоящей из переплетающихся цепей, каждая из которых содержит  $n$  мономерных стержнеобразных звеньев и присоединенных к ним  $n$  активных групп. Фиксированные ионы этих групп интенсивно притягивают противоions электростатическими силами и их активность уменьшится. Соседние фиксированные ионы отталкиваются друг от друга, что приводит к выпрямлению цепей, т. е. к увеличению набухаемости геля [58]. Эти факты учитываются введением в уравнение зависимости  $pH$  внешнего раствора от степени нейтрализации специального поправочного, так называемого электростатического, члена, рассчитываемого с помощью статистической термодинамики. В окончательном виде уравнение Качальского, содержащее «иде-

альный», электростатический и «доннановский» члены, имеет вид:

$$pH = pK_0 - \lg[(1 - \alpha)/\alpha] + 2,646 (n_m^{1/2}/q^{1/3}) \lg(1 + \Psi_e) + \lg(a_-/\bar{a}_-) \quad (43)$$

где  $K_0$  — истинная («intrinsic») константа ионизации;  $n_m$  — число единиц мономерных звеньев в цепи полимера;  $q$  — степень набухания полимера.

Величину  $\Psi_e$  вычисляют по уравнению:

$$\Psi_e = 0,395/n_m^{1/2} p^{1/2} \quad (44)$$

где  $p$  — число маленьких ионов в теле на единицу мономера в полимере.

Величину  $n_m$  определяют общепринятыми методами химии полимерных материалов [58, с. 17].

Авторы работ (54, 57), развивая идеи Качальского, применили к диссоциации твердых полиэлектролитов теорию Гиббса — Доннана. Полученное в [57] уравнение для расчета pH отличается от уравнения (43) некоторым изменением формы электростатического члена и наличием еще одного слагаемого, равного для случая замещения противоиона  $H^+$  на ион  $Na^+$ :

$$(0,4343\pi/RT) (\bar{V}_{NaCl} - \bar{V}_{HCl})$$

См. обозначения к уравнению (33).

Этот член можно определить по результатам исследования сорбции воды ионитом изопиестическим методом (см. ниже), но он вносит лишь незначительный вклад в значение pH. Вклад доннановского и электростатического членов, а также значения истинной константы ионизации карбоксильных катионитов с 1 и 5% дивинилбензола показаны в табл. 5.

Таблица 5. Показатели истинной константы ионизации карбоксильных катионитов при различной степени нейтрализации [57]

Система	pH	$\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$	Доннановский член	Электростатический член	pK
IRC-50—1%; 0,1 м NaCl	7,20	—0,640	0,918	0,657	4,96
	6,40	—0,008	0,881	0,431	5,08
	5,68	0,363	0,855	0,278	4,91
	4,75	0,935	0,786	0,110	4,79
IRC-50—1%; 0,3 м NaCl	6,80	—0,635	0,60	0,527	5,04
	6,00	—0,013	0,55	0,386	5,05
	5,45	0,359	0,583	0,260	4,92
	4,5	0,913	0,475	0,100	4,84
IRC-50—5%; 0,1 м NaCl	7,80	—0,602	1,297	0,425	5,48
	6,70	—0,016	1,284	0,290	5,11
	6,10	0,359	1,252	0,197	5,01
	5,22	0,917	0,968	0,0945	5,07
IRC-50—5%; 0,3 м NaCl	7,22	—0,590	0,878	0,411	5,34
	6,27	—0,015	0,909	0,283	5,06
	5,63	0,344	0,837	0,192	4,94
	4,75	0,891	0,424	0,086	5,13

Как показывают данные табл. 5, вычисленные значения истинной константы ионизации (последняя колонка табл. 5) почти не зависят от степени нейтрализации ионита, содержания кросс-агента в нем и ионной силы раствора [52, с. 1565]. В этом обычно усматривают доказательство правомерности теории Качальского и его последователей. Однако нужно отметить, что она опирается на ряд произвольных предположений [59, с. 20 и 26], не говоря уже о том, что ее использование связано с очень трудоемкими и не всегда достаточно точными определениями количества необходимого электролита, длины полимерной цепочки и набухаемости полимера. В силу присущих ей ограничений теория Качальского неприменима к ионитам со значительным содержанием кросс-агента, обычно используемым в лабораторной и промышленной практике. Поэтому можно присоединиться к мнению авторов монографии [60] о том, что лучше получать надежные значения стехиометрических (кажущихся) констант, чем менее надежные значения термодинамических констант. Учитывая все изложенное, авторы рекомендуют ограничиваться для большинства практических расчетов констант ионизации уравнением (41) Гендерсона—Гассельбаха.

## § 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ

Сухие иониты практически являются изоляторами, а в среде воды или водных растворов электролитов они обладают достаточно высокой электропроводностью. Таким образом, набухший ионит по электрохимическому поведению можно сравнить с раствором электролита. Однако в отличие от растворимых электролитов, где в переносе электричества сравнимую роль играют ионы обоих знаков, у ионитов ток переносится в основном противоионами, вклад коионов меньше.

Согласно представлениям Шмида [61], поток противоионов, принимающий под действием электрического поля направленное движение, увлекает за собой жидкость, иммобилизованную ионитом. За счет перемещения жидкости движение ионов относительно неподвижной матрицы усиливается, а это вызывает увеличение проводимости ионита. Долю электропроводности, обусловленную конвекцией, называют конвективной электропроводностью; ее учитывают введением дополнительного слагаемого в соответствующие расчетные уравнения [62, с. 15]. Удельная электропроводность зависит от концентрации противоионов и их подвижности, последняя определяется силами взаимного притяжения между противоположно заряженными частицами [63].

В разбавленных растворах электролитов электропроводность слоя сильнокислотных катионитов или сильноосновных анионитов выше, чем у равновесной с ними жидкой фазы, так как иониты содержат ионы в гораздо большей концентрации. С ростом концентрации раствора электропроводность ионита увеличивается

медленнее, чем электропроводность жидкой фазы, в которой ионы имеют гораздо более высокую подвижность. При промежуточной концентрации внешнего раствора удельные электропроводности обеих фаз должны сравняться. Такое состояние изоэлектропроводности широко используют для количественной оценки проводящих свойств ионитов.

Для наиболее однородных ионообменных материалов, точки изоэлектропроводности которых лежат в области высоких разбавлений внешнего раствора, характерна линейная зависимость между удельной электропроводностью твердой фазы и концентрацией жидкой фазы. Согласно представлениям авторов монографии [62, с. 51—56], разделяющих точку зрения Глюкауфа на причины неоднородности [35], гетерогенным ионитам присуще резкое снижение электропроводности в области малых концентраций электролита при их умягчении. Участок быстрого подъема изотермы электропроводности таких ионитов переходит в более пологую, а потом в почти горизонтальную часть кривой, соответствующую незначительному изменению проводимости с ростом концентрации равновесного раствора. Таким образом, по ходу изотермы можно судить о степени отклонения структуры исследуемого ионита от однородности.

В результате изучения различных солевых форм установлено, что иониты с однозарядными противоионами имеют наиболее высокую электропроводность. С ростом заряда противоионов усиливается их притяжение к фиксированным ионам, что приводит к снижению подвижности, а следовательно, и электропроводности. В более сложном случае специфического взаимодействия, которое характерно для сульфокатионитов, содержащих противоионы щелочноземельных элементов, электропроводность изменяется антибатно подвижности соответствующих ионов в водном растворе.

С повышением температуры подвижность ионов растет и удельная электропроводность  $\chi$  ионитов в различных ионных формах изменяется в зависимости от обратного значения абсолютной температуры  $T^{-1}$  по экспоненциальному закону [64]:

$$\chi = \text{Const} \cdot \exp(-E/RT) \quad (45)$$

Энергия активации электропроводности  $E$  зависит от химического строения ионита и его набухаемости, природы и концентрации равновесного раствора.

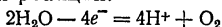
С увеличением содержания кросс-агента (уменьшением набухаемости) катионита КУ-2 электропроводность в изоэлектропроводной точке в среде раствора NaCl уменьшается по линейному закону. При этом точки изоэлектропроводности микро- и макропористых ионитов с одинаковым содержанием дивинилбензола совпадают. Для случая обмена ионов водорода в катионитах КУ-2 и КУ-1г на ионы калия выявлена линейная зависимость набухаемости и электропроводности от ионного состава твердой фазы. Набухаемость и электропроводность меняются симбатно. Как и



следовало ожидать, электропроводность катионита КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола связана с эквивалентным коэффициентом влагоемкости линейной зависимостью [65], но из-за значительного разброса экспериментальных точек ее вряд ли можно использовать для аналитических целей.

Электропроводность сильнокислотных и сильноосновных ионитов остается постоянной в широком интервале рН, так как степень их ионизации практически не зависит от реакции среды. Только в сильнокислой и сильноосновной средах наблюдается некоторый рост электропроводности, который можно связать с необменным поглощением электролита фазой ионита. Зависимость электропроводности ионитов со смешанными функциями от рН сложнее. Например, у катионита КУ-1 электропроводность растет и с повышением кислотности среды ниже рН=2, и с ее повышением при более высоких рН. Особенно резкий рост проводимости наблюдается выше рН=10 в связи с переходом фенольных групп в фенолятные. Монофункциональные иониты со слабокислотными или слабоосновными группами имеют одинаковую форму кривых  $\chi=f(\text{pH})$  и  $\alpha=f(\text{pH})$ , что подчеркивает причинную связь явлений проводимости и диссоциации. В соответствии с этим электропроводность слабокислотных катионитов в Н-форме и слабоосновных анионитов в ОН-форме ниже, чем для тех же ионитов в солевых формах.

Если в слой ионита ввести электроды, соединенные с полюсами источника постоянного тока, то при замыкании цепи будет происходить направленная электромиграция ионов, получившая широкое использование для электрохроматографического разделения ионов (в котором различие сродства может усиливаться различием подвижности ионов) [62, с. 110—112] и для безреагентной регенерации ионитов. Например, при наложении разности потенциалов на слой катионита в Na-форме ионы натрия будут мигрировать к катоду, замещаясь ионами водорода, освобождающимися в результате анодной реакции:



В результате в прианодном слое катионит постепенно нацело перейдет в водородную форму, прикатодный слой останется в прежнем состоянии, а промежуточная зона будет содержать оба подвижных иона. Электрохимический метод значительно упрощает регенерацию смешанных слоев катионитов и анионитов, не требуя их разделения на компоненты.

Электрохимические методы нашли много других интересных применений. Их используют для получения особо чистой воды и извлечения благородных металлов из ионитов, для очистки сточных вод от радиоактивных примесей и разделения смесей, для измерения пористости и коэффициентов диффузии по электропроводности.

Электролитические свойства ионитов были исследованы в работе [66], но пока они не нашли практического применения.

### Общие представления и основные закономерности

Иониты, подобно другим полярным веществам, слабо взаимодействуют с неполярными и интенсивно — с полярными молекулами, которые их сольватируют. Некоторую роль в этом процессе может играть притяжение молекул полярных растворителей матрицей, но в основном они притягиваются функциональными группами, атомы которых, благодаря значительному различию их электроотрицательности, имеют долевые электрические заряды. Поскольку иониты применяют в основном в водных средах, ниже рассмотрен главный частный случай сольватации — гидратация.

Первые молекулы воды, поглощаемые ионитом, связываются непосредственно со свободными противоионами, фиксированными ионами и ионными парами наиболее прочной связью со значительным изменением энергии системы. Этот процесс *первичной гидратации* приводит к образованию очень концентрированного раствора электролита, осмотическое давление которого выше, чем у внешнего раствора. Поэтому происходит *вторичная гидратация*: поглощенные на первой стадии молекулы воды притягивают (но уже со значительно меньшей силой) другие молекулы. Дополнительное количество воды поглощается до установления состояния осмотического равновесия между внутренним и внешним растворами без изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии системы. Называемая «свободной», эта вода обладает теми же физико-химическими свойствами, ориентацией и характером движения молекул, что и чистый растворитель. Резкой грани между связанной и свободной водой нет, но связанными обычно считают те молекулы воды, которые сорбируются с изменением энтальпии большим, чем средняя энергия теплового движения  $(\frac{3}{2})kT$ . Суммарное поглощение воды может значительно превышать ее сорбцию за счет первичной и вторичной гидратации [67].

Под влиянием входящей воды и электростатического отталкивания одноименно заряженных фиксированных ионов объем ионита увеличивается, он набухает. Происходящее при этом распрямление и распутывание полимерных цепей не может быть безграничным: оно лимитируется упругостью трехмерной матрицы, за счет которой в ионите возникает так называемое давление набухания, препятствующее поглощению избыточных количеств воды. Дальнейшая сорбция воды прекращается, как только давление набухания сбалансирует осмотические силы, стимулирующие перенос растворителя из внешнего раствора во внутренний. В состоянии предельного набухания ионита в системе устанавливается равновесие, описываемое соответствующими законами термодинамики.

Термодинамика набухания связана с термодинамикой ионного обмена. Известная зависимость коэффициента селективности от

среднего числа молекул воды, приходящихся на одну активную группу [67], является выражением этой связи. Набухание влияет не только на равновесие, но и на кинетику ионного обмена, так как от него зависит скорость диффузии. Отсюда вырисовывается большая роль явления набухания как эксплуатационного свойства ионитов при их использовании в хроматографических колонках и в каталитическом синтезе органических веществ.

Для изучения процесса набухания и управления им, а также определения его механизма на молекулярном уровне недостаточно только классических методов исследования, основанных на определении приращения массы или объема ионита в результате набухания. Они должны дополняться измерениями физических величин, непосредственно связанных с энергией взаимодействия молекул, их строением и взаимной ориентацией в сольватном слое и относительно ионов активных групп (сорбция паров при различных давлениях, теплота набухания, диэлектрическая проницаемость, частоты линий инфракрасных спектров, химический сдвиг в спектрах ядерного магнитного резонанса и др.).

Для количественной характеристики набухания ионитов применяют следующие величины.

1. Коэффициент влагоемкости  $K_{вл}$  — число граммов воды, связываемой 1 г сухого ионита в состоянии осмотического равновесия. В общем случае поглощения любого растворителя соответствующую величину называют коэффициентом сольватации.

2. Эквивалентный коэффициент влагоемкости  $K_{вл}^э$ , выражаемый числом миллимолей воды, приходящимся на 1 мг-экв активных групп ионита в состоянии осмотического равновесия:

$$K_{вл}^э = K_{вл}/0,018E_c = K_{вл}/0,018(1 + K_{вл}) E_r \quad (46)$$

где  $E_c$  и  $E_r$  — обменные емкости сухой и гидратированной смолы.

Величины  $K_{вл}^э$  и  $K_{вл}$  определяются суммарным вкладом гидратационной и свободной воды, а в случае макропористых ионитов еще и количеством жидкости, удерживаемой в порах.

3. Число гидратации, т. е. число молекул воды, составляющих гидратную оболочку индивидуальных ионов. Вследствие наличия свободной воды в ионитах и распределения связанных молекул между фиксированными ионами и противоионами число гидратации всегда меньше эквивалентного коэффициента влагоемкости.

4. Специфический объем  $V_{сп}$ , т. е. определяемый пикнометрическим методом объем набухшего полимера (в мл), в котором содержится 1 г ионита в пересчете на сухое вещество. Величина  $V_{сп}$  [68, с. 104] связана с объемом единицы массы набухшего ионита  $V_n$  (удельный объем) соотношением:

$$V_{сп} = V_n (1 + K_{вл}) \quad (47)$$

Некоторые авторы [69] пользуются величиной эквивалентного объема ионита  $V_э$ , содержащего 1 экв фиксированных ионов.

5. Абсолютная набухаемость ионита  $S_{абс}$ , равная разности специфического объема  $V_{сп}$  и удельного объема сухого ионита  $V_c$ :

$$S_{абс} = V_{сп} - V_c \quad (48)$$

где  $V_c = 1/d_c$  ( $d_c$  — истинная плотность).

6. Коэффициент набухания  $q$ :

$$q = V_{сп}/V_c \quad (49)$$

7. Относительная набухаемость  $S_{отн}$  (в %), равная отношению приращению объема данного количества ионита в результате набухания:

$$S_{отн} = [(V^n - V^c)/V^c] 100 \quad (50)$$

где  $V^n$  и  $V^c$  — объем набухшей и сухой смолы соответственно.

Величины истинной относительной набухаемости, коэффициента влагоемкости и истинной плотности ионита в набухом ( $d_n$ ) и сухом ( $d_c$ ) состоянии связаны соотношением:

$$S_{отн} = \{[(1 + K_{вл}) d_c/d_n] - 1\} \cdot 100 \quad (51)$$

Из уравнения (51) основан один из известных методов определения набухаемости [70] по значениям истинной плотности ионитов в сухом и гидратированном состоянии. Измерение приращения объема при набухании слоя ионита в мерном цилиндре дает кажущиеся значения относительной набухаемости, которые могут зависеть от гранулометрического состава образца.

Все перечисленные параметры, кроме числа гидратации, легко определяют взвешиванием или измерением объема ионита.

Количественная характеристика указанных параметров во многом определяется влиянием тех же факторов, от которых зависит сольватация ионов в растворах низкомолекулярных электролитов (радиус и заряд ионов, природа растворителя). Однако на сольватационные свойства ионитов, кроме того, влияют специфические эффекты [71]: близость одноименных зарядов в цепи полимера, влияние его величины на конфигурацию полимерных цепей и их деформируемость, наличие давления набухания и образование ионных пар, невозможность уподобления трехмерных высокомолекулярных электролитов индивидуальным веществам со строго определенными свойствами (см. § 2).

Набухание ионитов определяется совокупностью следующих факторов.

1. Степень сшивания, от которой зависит давление набухания ионита и предельное количество поглощаемой им воды. Наиболее четкие взаимосвязи, установленные для Н-катионитов типа сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола, представлены ниже [72]:

Номинальное содержание дивинилбензола, %	2	2,5	4,5	5	7,5	10	15	25
Коэффициент влагоемкости, г $H_2O$ /г смолы	3,55	3,10	1,78	1,50	1,10	0,82	0,58	0,38

Приведенные данные являются усредненными результатами исследования многих партий ионитов и потому представляют интерес для практической оценки степени сшивания других образцов аналогичного химического строения. Однако следует иметь в виду приближенность такой оценки, вытекающую из возможного несовпадения реального содержания кросс-агента в ионите с номинальным количеством дивинилбензола, использованным для синтеза сополимера. Из этих данных видно, что набухаемость ионитов очень быстро растет с уменьшением степени сшивания в области малых содержаний кросс-агента. Поэтому специфический объем сульфокатионита с очень малой степенью сшивания может достигать 100 мл, у обычных продажных образцов он составляет 1—3 мл.

Выше было показано (см. стр. 15), что набухаемость сшитых сульфополистирольных ионитов существенно зависит от природы кросс-агента и присутствующих в нем примесей. Соответствующие данные для американских катионитов с различной степенью сшивания и в различных ионных формах имеются в работе [73].

2. При прочих равных условиях набухаемость растет симбатно обменной емкости, от которой зависит концентрация сольватируемых ионов.

3. Набухаемость зависит от природы обменных групп и содержащихся в их составе противоионов. При одинаковой природе связи между ионами обменных групп на набухаемость влияют поляризационные свойства противоионов, а следовательно, их радиус и заряд. Предельная набухаемость слабо- и среднесшитых ионитов, содержащих равнозарядные противоионы, обычно возрастает с уменьшением их гольдшмидтовских радиусов [69, 74]. Удельный объем набухшей смолы СДВ-3 с противоионами щелочных или щелочноземельных элементов обратно пропорционален радиусу негидратированных катионов и прямо пропорционален радиусу гидратированных ионов [74]. Однако следует отметить различное положение сульфокатионита в водородной форме в ряду убывающей набухаемости: по данным советских авторов [74] она следует за литиевой формой, по данным американских авторов [69] — начинается ряд.

При замещении неорганических противоионов на органические (например, триэтилбензиламмония или триметилоксиэтиламмония) происходит дегидратация ионитов, сопровождающаяся падением избирательности сорбции этих ионов по мере заполнения ими ионита. Эти процессы вызывают лишь незначительное изменение эквивалентных объемов ионитов, так как влияние дегидратации компенсируется большим размером органического противоиона [75, 76].

С увеличением заряда противоиона количество осмотически активных частиц уменьшается, вызывая снижение набухаемости [24, с. 96], однако  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -форма катионита КУ-2 набухает больше, чем  $\text{Mg}^{\text{II}}$ -форма [77]. Следует отметить, что при исследовании этого

вопроса поглощение гидролизированных ионов не принималось во внимание.

Гидратируемость противоионов зависит от природы их химической связи с фиксированными ионами или другими атомными группировками полимера. Например, образование водородной связи протонами сульфогруппы с амидными группами макросетчатых ионитов снижает гидрофильность противоионов и приводит к тому, что набухаемость полимеров в H-форме почти во всей области изотермы сорбции паров меньше, чем в Na-форме [78].

В слабокислотных карбоксильных катионитах набухаемость водородной формы значительно ниже, чем натриевой. По мере постепенного перевода катионита КБ-4 из водородной формы в натриевую наблюдается рост набухаемости, подчиняющийся качественно той же закономерности, что и изменение степени диссоциации обменных групп при потенциометрическом титровании. При полном превращении водородной формы в натриевую объем катионита КБ-4П-2 увеличивается в 2,5 раза. Сравнительные данные о эквивалентных коэффициентах влагоемкости сульфо- и карбоксильных катионитов в различных ионных формах приведены в табл. 6 [55].

Таблица 6. Максимальное поглощение воды различными ионитами при 25 °C [55]

Ионная форма	Эквивалентный коэффициент влагоемкости (в ммольх воды на 1 мг-экв активных групп)						КБ-4П-2
	КУ-2 с содержанием дивинилбензола			КБ-4 с содержанием дивинилбензола			
	6,5%	10,5%	25%	2%	5%	10%	
H <sup>+</sup>	14,9	9,96	5,38	6,93	2,96	3,02	—
Li <sup>+</sup>	14,4	9,52	4,89	15,2	9,3	9,5	19,6
Na <sup>+</sup>	13,2	8,12	4,62	14,7	8,9	9,3	19,7
K <sup>+</sup>	11,2	6,83	3,40	17,1	10,0	9,8	22,3
Rb <sup>+</sup>	11,8	6,82	3,66	—	—	—	—
Cs <sup>+</sup>	11,6	7,23	3,74	17,2	10,2	10,4	23,4
Ag <sup>+</sup>	9,34	6,10	3,55	—	—	—	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	11,8	6,64	7,44	—
Tl <sup>+</sup>	7,41	5,01	3,34	—	—	—	—

Как видно из табл. 6, сорбция воды у слабокислотных катионитов в отдельных случаях может быть даже выше, чем у КУ-2 с той же степенью сшивания. При этом величина  $K_{\text{вл}}^9$  для различных ионных форм слабокислотных катионитов изменяется в порядке, обратном установленному для КУ-2: она незначительно растёт от Li-формы к Cs-форме. Это объясняется ростом содержания свободной воды от Li-формы к Cs-форме, который нивелирует снижение содержания гидратной воды в том же направлении. Количество связанной воды для Li-, Na-, K- и Cs-форм катионита

КБ-4П-2 составляет соответственно 5,1; 5,5; 4,2 и 4,2 молекулы на одну карбоксильную группу; на сульфогруппу катионита КУ 2 — соответственно 3,3; 3,2; 2,8 и 2,3 молекулы [55, с. 114]. Сравнивая этот ряд с соответствующими данными табл. 6, можно заключить, что содержание связанной воды значительно меньше эквивалентного коэффициента влагоемкости обоих катионитов в соответствующих ионных формах. Способность малоионизированной карбоксильной группы удерживать несколько молекул воды относится за счет образования водородных связей. По-видимому, той же причиной объясняется гидратация гидроксильных групп сульфифенолформальдегидных катионитов [79]. Этот факт не учитывают некоторые авторы, рассчитывающие эквивалентный коэффициент влагоемкости катионита КУ-1 по суммарному поглощению воды и полной обменной емкости по сульфогруппам.

4. Введение в воду различных электролитов снижает набухаемость ионитов, так как разность осмотического давления внутри зерна и во внешнем растворе при этом уменьшается. Автор работы [80] вывел взаимосвязь между числом молекул воды, сорбированной одной сульфогруппой катионита, и ее активностью в водных растворах различных кислот, которая здесь рассматриваться не будет\*.

5. Небольшие добавки органических растворителей, смешивающихся с водой, например алифатических спиртов, не влияют на набухаемость ионита, если диэлектрические свойства среды при этом меняются незначительно [76]. С ростом содержания менее полярного, чем вода, компонента в смешанном растворителе набухаемость ионитов обычно снижается, но в некоторых случаях меняется по кривой с максимумом. Так, набухаемость перхлоратной формы анионита Дауэкс 2×8 с ростом мольной доли этанола до 0,3 увеличивается, а при дальнейшем повышении концентрации органического компонента (по-видимому, вступающего в специфическое взаимодействие с обменными группами) уменьшается [33, с. 132]. Небольшие добавки воды, избирательно сорбируемой твердой фазой, резко повышают набухаемость катионита КУ-2 в спирто-водных растворах, хотя вызываемое ими изменение диэлектрической проницаемости среды незначительно. Для понимания особенностей набухания в смешанных растворителях нужно учитывать не только диэлектрические свойства среды, но и особенности распределения компонентов между обеими фазами.

Количественные данные о набухании различных ионитов в среде индивидуальных растворителей имеются в работах [82—84]. В качестве примера приведем в табл. 7 значения эквивалентных коэффициентов сольватации ряда микропористых ионитов в воде и различных органических растворителях.

Данные табл. 7 указывают на отсутствие простой связи между коэффициентом сольватации и физико-химическими свойствами

\* Автор работы [80] подтвердил эту взаимосвязь, воспользовавшись экспериментальными данными Глюкауфа и Китта [81].

Таблица 7. Эквивалентный коэффициент сольватации ионитов в различных ионных формах [82]

Растворитель	Физико-химические свойства			Коэффициент сольватации (в ммольях растворителя на 1 мг-экв активных групп)					
	мольный объем, мл/моль	диэлектрическая проницаемость	дипольный момент, D	Дауэкс 50×8		Дауэкс 50×4		Дауэкс 1×8	
				Н-форма	Na-форма	Н-форма	Na-форма	ОН-форма	Cl-форма
Вода	18	80	1,84	12,6	16,7	22,3	24,1	15,1	12,9
Диметилформамид	77,5	26,6	3,85	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4
Диоксан	86	3	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3
Ледяная уксусная кислота	57,2	7	0,83	0,6	0,6	1,4	0,5	5,0*	3,8
Метанол	40	32,4	1,69	3,75	2,2	6,8	2,5	5,1	5,6
Пиридин	80,5	12,5	2,25	0,2	0,2	0,2	—	0,3	0,2
Этанол	58,5	25,8	1,70	2,5	0,3	4,2	0,4	2,6	3,4
Этиленгликоль	56	41,2	2,28	—	3,0	—	5,7	4,1	4,5

\* В ацетатной форме.

ми растворителя. Не подлежит сомнению, что на сольватацию ионитов, помимо этих свойств, влияют эффекты специфического взаимодействия. Исследованные катиониты наиболее сильно сольватируются в воде. Однако есть исключения из этого правила: катиониты КУ-1, КУ-6г, СГ-1 в метаноле набухают в 1,2—5,2 раза больше, чем в воде [85].

Значительно влияет на эквивалентный коэффициент сольватации степень сшивания, причем характер этого влияния в неводных растворителях такой же, как и в воде. К сожалению, многие авторы не указывают содержания кросс-агента в исследованных ими катионитах, отчего полученные ими данные невозможно сравнивать с результатами других исследователей.

Сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты с одинаковой степенью сшивания имеют близкие значения коэффициентов сольватации, если растворитель не вступает в химическое взаимодействие с анионитом (как уксусная кислота с анионитом Дауэкс 1×8). Данные о влиянии природы противоиона на сольватируемость ионитов в различных средах недостаточно рельефны, чтобы служить основой для определенных выводов.

Макропористые сульфокатиониты за счет заполнения пор сорбируют большие количества неводных растворителей, чем микропористые, причем различие между ними особенно велико для неполярных жидкостей [84]. Их сорбция Амберлистом-15 в Н- и Na-форме почти одинакова, но полярные растворители, участвующие в образовании водородной связи, сорбируются водородной формой сильнее, чем солевой. Поглощение несольватирующих растворителей макропористыми катионитами, на наш взгляд, может быть мерой их общей пористости.



Надо отметить, что о набухании ионитов в различных растворителях (а особенно, о кинетике этого процесса) имеется весьма ограниченная информация, хотя полезность использования органических сред для проведения самых разнообразных процессов доказана многими примерами.

6. На набухание ионитов влияет температура. В качестве иллюстрации сошлемся на недавно опубликованную работу [86], в которой с помощью метода ЯМР показано снижение влагоудерживающей способности карбоксильного катионита в магниевой форме от 70% при 22°C до 65% при 37°C. На основании результатов измерения химических сдвигов высказано предположение, что набухаемость с повышением температуры снижается за счет свободной воды. Ослабление набухания сульфокатионита КУ-2 в алифатических спиртах было доказано непосредственными измерениями объемов твердой фазы при 20 и 80°C.

7. Набухаемость при прочих равных условиях, несомненно, зависит от тех нюансов структуры ионитов, которые связаны с колебаниями режима на всех стадиях их синтеза.

### Термодинамическая характеристика набухания

Термодинамические параметры более точно описывают явление сольватации и позволяют лучше понять селективность ионитов, чем вышеописанные характеристики набухания. В этой связи уместно кратко рассмотреть обычные термодинамические функции, характеризующие любой обратимый процесс (изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии), и в первую очередь специфический параметр для ионитов трехмерной структуры — давление набухания.

1. Давление набухания, о котором шла речь выше, объясняется согласно модели Грегора растяжением эластичной матрицы ионита, углеводородные цепи которой уподобляются упругим пружинам [24, с. 91]. Упругие силы этих «пружин» оказывают давление на жидкость, сорбированную ионитом. С позиций такого подхода давление набухания линейного полимера без поперечных связей, естественно, принимается за нуль. Поскольку увеличение степени сшивания вызывает возрастание давления набухания, его можно считать мерой тех изменений, которые характеризуют понит по сравнению с несшитым полимером.

Давление набухания обычно рассчитывают на основании результатов определения изотерм сорбции ионитами воды из паровой фазы [87]. Основопологающим является термодинамическое уравнение, связывающее давление набухания  $\pi$  с активностью воды во внешнем растворе  $a_w$  и в фазе ионита  $\bar{a}_w$ , а также с парциальным молярным объемом воды  $\bar{V}$  [88]:

$$RT \ln a_w - RT \ln (P/P_0) = RT \ln \bar{a}_w + \bar{V} \pi \quad (52)$$

где  $P$  — равновесное давление пара воды над ионитом;  $P_0$  — давление насыщенного пара воды при той же температуре.

Если все переменные для исследуемого ионита снабдить индексом 1, а для ионита сравнения — индексом 2, то, допуская равенство активностей  $\bar{a}_w$  воды в обеих твердых фазах при равной величине ее сорбции в расчете на 1 мг-экв фиксированных ионов, получим:

$$\Delta\pi = \pi_1 - \pi_2 = [RT \ln (P_1/P_2)]/\bar{V}_{cp} \quad (53)$$

где  $\bar{V}_{cp} = (\bar{V}_1 + \bar{V}_2)/2$ .

По уравнению (53) можно рассчитать значение  $\pi_1$ , сделав дополнительное допущение, что для слабосшитого ионита сравнения (с содержанием дивинилбензола  $\ll 2\%$ )  $\pi_2$  пренебрежимо мало.

Таким образом, задача определения давления набухания сводится к измерению значений  $P_2$  и  $P_1$  при равной сорбции воды двумя однотипными ионитами, а также парциальных мольных объемов сорбированной воды в этих ионитах.

Давление набухания должно быть линейной возрастающей функцией степени сшивания, что и доказано экспериментально [69, 88]. Давление набухания, вычисленное для ионитов с содержанием дивинилбензола 8—20%, составляет сотни атмосфер [69, 88].

Значительно большие значения дает метод Старобинца [88], основанный на исследовании сорбции

воды ионитами из жидких двухкомпонентных смесей. В этом методе давление набухания рассматривается как сумма двух слагаемых: одно из них не зависит от степени сшивания ионита и, по-видимому, обусловлено первичной гидратацией ионов в фазе ионита, второе же, рассчитываемое по уравнению (53), характеризует упругие силы пространственной сетки. При использовании метода Старобинца для расчета учитывают активность воды в фазе ионита, но не обходятся без экстраполяций, которые представляются спорными.

Как видно из рис. 2, давление набухания катионитов и анионитов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола при данных значениях обменной емкости и количестве поперечных связей однозначно определяется эквивалентным объемом ионитов и не зависит от природы противоионов [69]:

$$V_g = a\pi + b \quad (54)$$

Константы  $a$  и  $b$  также не зависят от природы противоионов и степени набухания ионита. Зависимость (54) может быть истол-

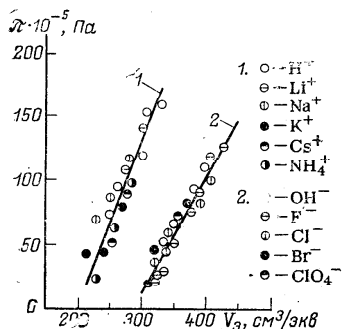


Рис. 2. Зависимость давления набухания ионитов Дауэкс 50×8 (1) и Дауэкс 1×6 (2) от эквивалентного объема [69].

кована [87, с. 196] как свидетельство того, что увеличение активности воды с ростом степени сшивания зависит лишь от изменения энергии матрицы ионита, но не от природы противоиона. Разумеется, этот вывод противоречит вышеприведенным соображениям Старобинца.

Применимость уравнения (54) к ионитам других типов до сих пор не доказана.

2. Энергия Гельмгольца (свободная энергия) набухания. Энергию Гельмгольца набухания ионита  $\Delta F$  находят по уравнению:

$$\Delta F = nRT \ln a_W - RT \int_0^1 n d \ln a_W \quad (55)$$

где  $n$  — число молей воды на 1 экв активных групп:

Первый член этого уравнения, который при  $n=1$  соответствует изменению парциальной мольной энергии Гельмгольца, т. е.

Таблица 8. Изменения энергии Гельмгольца сорбции воды катионитом CNSL при 30 °C [89]

Форма ионита	$a_W - P/P_0$	$n$	$nRT$	$nRT/a_W$	$-nRT(\ln a_W)$	$RT \int_0^1 \left( \frac{nd a_W}{a_W} \right)$	$-\Delta F$
Li+	0,0536	1,028	623	11622	344	642	986
	0,3560	3,123	1892	5316	369	3203	3572
	0,5676	4,865	2958	5194	315	4325	4640
	0,8199	8,008	4853	5919	182	5726	5908
	0,9492	12,083	7322	7714	72	6607	6679
H+	0,0536	0,901	546	10186	301	578	879
	0,3560	3,211	1946	5466	379	2945	3324
	0,5676	4,744	2875	5065	307	4059	4366
	0,8199	7,719	4678	5705	175	5416	5591
	0,9492	12,520	7587	7993	74	6201	6275
Na+	0,0536	0,972	589	10989	325	620	945
	0,3560	2,909	1763	4952	342	2030	2373
	0,5676	4,741	2873	5062	307	3089	3396
	0,8199	7,531	4564	5566	171	4419	4590
	0,9492	10,689	6477	6324	63	5220	5283
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,0536	0,775	770	8769	259	503	762
	0,3560	2,386	1446	4062	282	2443	2725
	0,5676	3,950	2394	4218	256	3319	3575
	0,8199	6,357	3852	4698	144	4565	4609
	0,9492	9,364	5675	5979	56	5258	5312
K+	0,0536	0,567	344	6410	190	367	557
	0,3560	2,236	1355	3806	264	1912	2176
	0,5676	3,807	2307	4079	246	2813	3059
	0,8199	6,308	3823	4662	143	3915	4058
	0,9492	8,900	5393	5682	53	4854	4637

$(\partial F/\partial n)_p, T$ , определяют непосредственным расчетом при различных значениях  $aw$ , заданных условиями опыта, второй же находят графическим интегрированием функции  $-nRT/aw=f(aw)$ , найден-

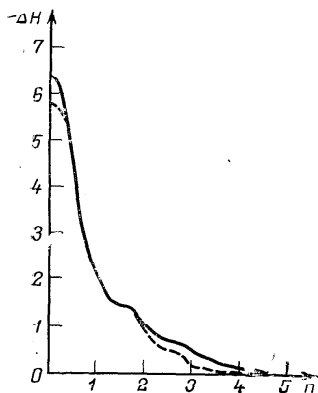


Рис. 3. Зависимость энтальпии сорбции воды катионитами с 2% (пунктирная линия) и 6, 8, 10% (сплошная линия) ДВБ от числа молей поглощенной воды на 1 экв противоионов [90].

двум изотермам сорбции пара, снятым соответственно при температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$-\Delta H = -R[T_1 T_2 / (T_1 - T_2)] [\ln (P/P_0)_{T_1} - \ln (P/P_0)_{T_2}] \quad (56)$$

При этом берут те значения  $P/P_0$  при обеих температурах, при которых ионит поглощает одинаковое число молей воды [90]. Метод расчета, основанный на использовании уравнения (56), не точен, так как сорбция воды ионитами мало меняется с температурой.

Более надежны непосредственные калориметрические измерения, по результатам которых строят интегральные кривые зависимости общего теплового эффекта поглощения воды ионитом от количества поглощенной воды; обе величины относят к 1 экв противоионов. Графическим дифференцированием находят точки кривой зависимости энтальпии от числа молей поглощенной воды в расчете на 1 экв противоионов. Типичные кривые, полученные для сульфокатионитов в Na-форме с различным содержанием дивинилбензола, показаны на рис. 3. Из рис. 3 видно, что парциальная энергия связывания резко уменьшается с увеличением содержания воды в катионите. Первая молекула связывается наиболее прочно, а после присоединения 4—5 молекул воды дальнейшее ее поглощение не сопровождается выделением тепла, что указывает на завершение процесса химического связывания. Сорбируе-

ной по экспериментальным точкам при различных значениях  $aw$  в интервале от 0 до 1. Результаты такого расчета для сорбции воды ионитом CNSL в различных ионных формах по данным работы [89] приведены в табл. 8.

Как видно из табл. 8, сродство паров воды к смоле уменьшается по мере роста гольдшмидтовского радиуса противоиона, а для каждой ионной формы — с ростом содержания воды в ионите. Таким образом, первые поглощенные молекулы воды связываются прочнее последующих.

3. Энтальпия. Изменение энтальпии при поглощении 1 моль воды в изотермических и изобарических условиях, равное тепловому эффекту процесса с обратным знаком, можно найти по

мая после этого «свободная» вода вызывает более значительное увеличение объема ионита, чем связанная.

Ценную информацию о механизме взаимодействия растворителя с сорбентом дает измерение теплоты смачивания частично увлажненных ионитов, позволяющее точно определить энергию гидратации, количество связанной воды и числа гидратации ионов. По интегральным теплотам смачивания  $q_w$  рассчитывают так называемую предельную влажность  $x$ , т. е. количество воды, связываемое с выделением тепла:

$$q_w/x = \text{const} \quad (57)$$

Постоянная в этом уравнении равна 6070 Дж/моль [91]. По значениям  $x$ , вычисленным по уравнению (57), найдены числа гидратации ионов  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ca^{2+}$  в макропористом катионите КУ-23. При постоянном заряде противоионов они уменьшаются с ростом гольдшмидтовского радиуса, составляя соответственно 8,0; 6,5; 5,6; 3 и 7,2 моль/экв. Числа гидратации ионов  $H^+$  и  $Na^+$  в гелевом сульфированном сополимере стирола и дивинилбензола меньше и составляют соответственно 5 и 3 моль/экв. Интегральные теплоты смачивания всех ионных форм макропористого катионита КУ-23 до влажности 2—3 моль/экв на 4—6 кДж/экв больше, чем для соответствующих ионных форм гелевого катионита КУ-2, эластичный каркас которого требует больших затрат энергии на растяжение. Однако при дальнейшем росте влагосодержания ионитов КУ-2 и КУ-23 теплоты смачивания сближаются.

4. Энтропия. Зная изменения энергии Гельмгольца и энтальпии, можно рассчитать изменение энтропии сорбции воды ионитом:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta F)/T \quad (58)$$

С меньшей точностью эту величину находят по изотермам сорбции паров воды при нескольких температурах.

Приведенные термодинамические соотношения подробно рассмотрены в монографии [24, с. 100—108] и в статьях [67, 92].

### Изотермы сорбции паров ионитами

На основании изотерм сорбции паров воды рассчитывают термодинамические функции и давление набухания, устанавливают механизм поглощения воды, оценивают емкость мономолекулярного слоя, определяют тепловой эффект поглощения первых, наиболее прочно связываемых молекул. Изотермы сорбции паров органических жидкостей находят применение для определения средней молекулярной массы сополимера [93].

Построенные в координатных осях  $n=f(P/P_0)$  (где  $n$  — число сорбированных молей воды на 1 экв фиксированных ионов) изотермы сорбции воды имеют S-образную форму, напоминающую изотермы сорбции неполярных веществ пористыми сорбентами. Руководствуясь этой чисто внешней аналогией, многие авторы

пытались применить для математического описания простое уравнение Брунауэра — Эмметта — Теллера (БЭТ). Как оказалось, оно достаточно точно выполняется для большинства исследованных катионитов [89, 94] и анионитов [95] до значений  $P/P_0 = 0,3-0,4$ . Уравнение БЭТ, выведенное в предположении, что поверхность сорбента поглощает  $K$  слоев сорбата, справедливо до значений  $P/P_0 \approx 0,7$  [92, с. 176].

Емкость мономолекулярного слоя, вычисленная по уравнению БЭТ, для сульфокатионитов CNSL и Нальцит HCR в водородной

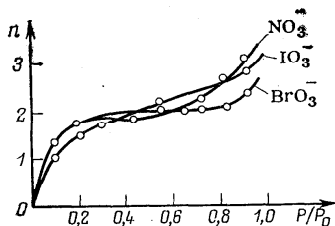


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды анионитом АВ-17 в различной ионной форме.

форме составляет приблизительно 2 молекулы воды на сульфогруппу при средней энергии сорбции 48,1 кДж/моль [89]. Соответственно этому анионит АВ-17 независимо от природы противоиона сорбирует около 2 моль воды на 1 экв фиксированных ионов. Образование монослоя завершается на первом крутом участке изотерм сорбции, представленных для различных ионных форм анионита АВ-17 на рис. 4. Парциальный объем сорбированной воды здесь значительно меньше, чем у свободной воды. На втором почти линейном и более пологом участке изотермы завершается связывание воды, которая поглощается с меньшей энергией (это хорошо видно на рис. 3) при некотором увеличении парциального объема. Однако и в этом гидратном слое молекулы расположены плотнее, чем в рыхлых ассоциатах обычной воды. Поэтому для второго участка изотермы сорбции также (хотя и в меньшей степени, чем для первого) характерно некоторое сокращение общего объема системы по сравнению с суммой объемов обезвоженного ионита и поглощенной воды. Области высоких значений  $P/P_0$  отвечает третий участок изотермы, на котором кривая круто поднимается вверх. Вода поглощается здесь без изменения физико-химических свойств (в том числе парциального объема) и без выделения тепла (см. рис. 3). Эта «свободная» вода, вызывающая набухание, сорбируется в тем больших количествах, чем ниже содержание кросс-агента в ионите. С увеличением степени сшивания увеличивается длина второго участка изотермы при некотором уменьшении его наклона. Однако степень сшивания практически не влияет на форму первого участка изотермы.

Изотермы сорбции макропористых, макросетчатых и микропористых ионитов [67, с. 1271] на первых двух участках аналогичны при одинаковой степени сшивания. Третий же участок изотермы сорбции воды макросетчатыми и макропористыми ионитами идет круче, так как в первом случае размер элементарных ячеек

больше, а во втором случае возможна дополнительная сорбция воды за счет капиллярной конденсации в порах. Авторы работы [96], исследовавшие сорбцию паров воды макропористым катионитом КУ-23, обратили внимание на совпадение начальных участков изотерм для различных ионных форм, объяснив этот факт связыванием первой молекулы воды монослоя фиксированными ионами; к аналогичному выводу пришел Глюкауф [81], исследуя микропористые иониты. На последующих участках изотерм сорбции разность в количестве поглощенной воды для различных ионных форм растет с увеличением относительной влажности. При этом у солевых форм с противоионами щелочных металлов изотермы располагаются тем выше, чем меньше радиус противоиона; качественно аналогичные наблюдения были сделаны при исследовании сорбции паров воды микропористыми ионитами [92, табл. 2].

### Некоторые особенности состояния воды, удерживаемой ионитами

Как уже было указано, связывание воды в гидратные оболочки приводит к электрострикции — уменьшению ее парциального объема\*. Числовые значения парциального объема, найденные для различных ионных форм сульфокатионита Дауэкс 50 с 10% дивинилбензола графическим дифференцированием зависимости объема смолы от количества поглощенной воды, приведены в табл. 9.

Таблица 9. Влияние природы противоиона на парциальный мольный объем воды [71]

Катион	$\bar{V}_{H_2O}$ , см <sup>3</sup> /моль	Катион	$\bar{V}_{H_2O}$ , см <sup>3</sup> /моль
H <sup>+</sup>	16,85	Mg <sup>2+</sup>	16,85
Li <sup>+</sup>	17,55	Ca <sup>2+</sup>	16,90
Na <sup>+</sup>	17,35	Ba <sup>2+</sup>	16,25
K <sup>+</sup>	17,25	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	17,15
Ag <sup>+</sup>	17,0	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	17,16

Следует отметить, что электрострикция, характеризуемая этими данными, меньше, чем в водных растворах соответствующих низкомолекулярных электролитов. Уменьшение электрострикции обусловлено образованием ассоциатов противоионов с фиксированными ионами смолы.

Кажущийся мольный объем воды  $\varphi$  рассчитывают для различного числа молей поглощенной воды  $n$  по изменению объема при набухании:

$$\varphi = (V^n - V^c)/n \quad (59)$$

где  $V^n$  и  $V^c$  — объем набухшей и сухой смолы.

\* Согласно недавно опубликованным данным [97] вода набухания также подвергается электрострикции и притом в тем большей степени, чем выше содержание кросс-агента в ионите.

Зависимость  $\varphi = f(n)$  для катионита КУ-2 описывается уравнением [87]:

$$\varphi = A + Bn + Cn^{1/2} \quad (60)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — постоянные, зависящие от природы противоиона и степени сшивания ионита.

Изменение эквивалентного объема с числом молей поглощенной воды описывается уравнением [87]:

$$V_3^H = V_3^C + An + Bn^2 + Cn^{3/2} \quad (61)$$

Дифференцированием уравнения (61) вычисляют зависимость между величиной парциального мольного объема и количеством воды, поглощенной ионитом

$$\bar{V}_{H_2O} = A + 2Bn + 3/2Cn^{1/2} \quad (62)$$

Как показали результаты экспериментального изучения этой зависимости, наименьшее значение парциального мольного объема отвечает сорбции первой молекулы воды, удерживаемой наиболее прочно (см. также рис. 3). С дальнейшим увеличением  $n$  парциальный мольный объем возрастает сначала (до  $n=2-3$ ) быстро, а затем медленно, приближаясь при  $n=4-5$  к соответствующему значению для свободной воды.

Подтверждающие данные о различии прочности связи молекул воды гидратных оболочек были, кроме того, получены путем измерения удельной поляризации [98], теплоты смачивания [99], ширины линий ядерного магнитного резонанса протонов воды [100] ионитов с различной влажностью.

Гидратная вода распределяется между фиксированными и подвижными ионами [101]. При этом результаты изучения изотерм и тепловых эффектов сорбции воды с сульфополистирольными катионитами привели к выводу, что первая молекула, сорбированная не по лэнгмюровскому механизму, удерживается фиксированным ионом и лишь последующие гидратируют противоионы [81]. Исследовав ИК-спектры полистиролсульфоновых кислот, Цундель [102] пришел к заключению, что первая молекула воды прочно удерживается водородными связями, образуемыми ею с тремя обменными группами. Хотя поглощение этой молекулы не приводит к отщеплению протона в виде  $H_3O^+$ , анализ уширения сигналов ионов водорода в спектре ЯМР все же указывает на их значительную подвижность. С присоединением второй молекулы воды происходит отделение протона от сульфогруппы, так что формально можно говорить об образовании группировки  $H_5O_2^+$ .

Анализируя графики зависимости теплот гидратации от количества связанной воды (выраженного в молях на 1 экв активных групп), Думанский с сотр. [103] пришли к согласующемуся с вышеприведенными рассуждениями выводу, что первая молекула воды присоединяется с энергией, близкой к энергии образования водородных связей. Считая, как и их предшественники, что первая



молекула воды гидратирует фиксированные ионы, они нашли числа гидратации противоионов, вычитая эту молекулу из того суммарного числа молекул воды, при котором наблюдается максимальная теплота гидратации.

Более чувствителен к межмолекулярным взаимодействиям метод ЯМР. На спектрах ЯМР имеется две полосы протонов, одна из которых соответствует внешней, другая — внутренней воде. Положение полосы внутренней воды зависит от типа противоиона: чем больше его гидратируемость, тем сильнее смещается полоса в слабос поле. При повышении температуры суспензии ионита водородные связи разрываются и обе полосы смещаются в сильное поле. Но это смещение благодаря различию структуры внешней и внутренней воды происходит с разной скоростью. В интервале 20—95 °С разность химических сдвигов внешней и внутренней воды  $\Delta$  является линейной функцией температуры [104, 105], причем наклон прямой равен  $d\Delta/dt$ . Тогда числа гидратации  $h$  противоионов определяют по уравнению:

$$h = 55,5/m \cdot (d\Delta/dt)/0,956 = (58,1/m) \cdot (d\Delta/dt) \quad (63)$$

где  $m$  — моляльность раствора в фазе ионита; 0,956 — скорость изменения химического сдвига чистой воды с температурой, Гц/°С.

По наклону полученных прямых и значению  $m$  были вычислены числа гидратации противоионов, которые приведены в табл. 10.

Таблица 10. Числа гидратации противоионов в ионитах по данным различных методов [105]

Ионит	Противоион	Числа гидратации, найденные методами		Ионит	Противоион	Числа гидратации, найденные методами	
		ЯМР	термохимическим			ЯМР	термохимическим
КУ-2	H <sup>+</sup>	2,7	5,5	АВ-17	Zn <sup>2+</sup>	6,4	—
	Li <sup>+</sup>	3,7	5,0		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,5	—
	Na <sup>+</sup>	3,1	4,0		F <sup>-</sup>	2,4	—
	K <sup>+</sup>	3,0	3,1		Cl <sup>-</sup>	1,7	—
	Pb <sup>+</sup>	2,6	2,0		Br <sup>-</sup>	1,7	1,3
	Cs <sup>+</sup>	2,0	2,0		I <sup>-</sup>	1,4	1,2
	Ca <sup>2+</sup>	4,9	5,6		OH <sup>-</sup>	3,0	—
	Mg <sup>2+</sup>	8,0	6,0				

Для сравнения там же указаны значения  $h$ , найденные термохимическим методом [103].

Как видно из табл. 10, резонансный и термохимический методы не всегда дают совпадающие числа гидратации; несколько лучше совпадение значений  $h$  для большинства однозарядных противоионов между методами ЯМР и изопиестического [101]. Для двухзарядных катионов числа гидратации, полученные методом ЯМР, как правило, больше измеренных другими способами. Это объясняют высокой чувствительностью метода ЯМР к изменению межмолекулярных взаимодействий и возможным влиянием

двухвалентных ионов на вторую гидратную оболочку [104]. При одинаковом заряде числа гидратации анионов, соответственно их меньшей гидратируемости, ниже, чем у катионов. При этом для ионов обоих знаков соблюдается закономерность изменения чисел гидратации, соответствующая лиотропному ряду. Следовательно, механизм гидратации ионов в высокомолекулярных полиэлектролитах и в ионитах одинаков. Однако нужно отметить, что между молекулами гидратирующей воды в ионитах не может возникнуть такая развитая сетка водородных связей, как в водном растворе. Поэтому разница во влиянии природы противоионов на химический сдвиг при одинаковой моляльности у катионита КУ-2 больше, чем в водном растворе.

С увеличением степени сшивания моляльность внутреннего раствора повышается, а это ведет к усилению образования ионных пар и, следовательно, к ослаблению гидратации ионов. Так, при степени сшивания катионита КУ-2 2; 8 и 12% число гидратации иона  $\text{Na}^+$  составляет соответственно 4,1; 3,3 и 2,3. Следовательно, величина  $h$  может быть косвенным критерием содержания кросс-агента в ионите.

На основании результатов, полученных различными инструментальными методами [67], установлено, что при обычной температуре не происходит жесткого связывания молекул воды ионитами. Однако новейшие исследования с применением ЯМР [104, 106] показали, что ниже  $0^\circ\text{C}$  противоионы пребывают в колебательном движении совместно с молекулами воды, находящимися в их непосредственном окружении. Эта часть воды сохраняет подвижность и не образует льдоподобных структур (т. е. не замерзает) по крайней мере до  $-70^\circ\text{C}$ , что еще раз подчеркивает особые свойства связанной воды по сравнению со свободной.

Если ионит содержит не более 4—5 моль воды на 1 моль одновалентных или 6 моль воды на 1 моль двухвалентных противоионов, то интенсивность сигнала ЯМР при переходе через  $0^\circ\text{C}$  не меняется: связанная вода не замерзает. При большем содержании воды в набухшем ионите происходит скачкообразное уменьшение высоты сигнала при  $0^\circ\text{C}$  вследствие замерзания свободной воды с одновременной потерей подвижности [104, с. рис. 5]. Анализируя зависимость ширины линий спектра ЯМР от температуры, можно не только сделать выводы о подвижности молекул воды, но и получить данные об энергии активации этого движения. Как оказалось [104], с увеличением влажности ионита энергия активации возрастает.

Состояние воды в макропористых ионитах исследовано методом ЯМР [107, 108].

## § 7. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ

В процессе эксплуатации разнотипных реакторов, применяемых в ионообменной технологии, неизбежно соприкосновение зерен ионитов друг с другом, с твердыми поверхностями и с движущимся

щимися растворами. Возникающее при этом трение приводит к измельчению ионитов. Причиной измельчения может быть также выделение газов внутри зерен ионитов, например  $\text{CO}_2$  при водоумягчении, или низкомолекулярных олефинов при каталитической дегидратации спиртов. К измельчению ионитов приводит механическое напряжение зерен в силу различного давления в реакторах колонного типа. Пожалуй, самой главной причиной измельчения является недостаточная осмотическая устойчивость ионитов, т. е. разрушение зерен в результате резких изменений объема при введении сухих ионитов в жидкость или при переходе из одной ионной формы в другую («дыхание» ионитов). Чем быстрее набухает или сжимается ионит, тем интенсивнее разрушение. С наибольшей скоростью эти процессы происходят при регенерации. Часто повторяемая в условиях производства, она сопровождается значительным измельчением зерен.

Как известно из практики водоподготовки, являющейся главным потребителем ионитов, срок их службы варьирует в пределах от 2 до 10 лет. За это время 30—50% загрузки ионита уносится в виде мельчайших осколков в канализацию, а остальные 50—70% выгружаются из фильтров и направляются на сброс [109]. Отсюда понятно, что механическая устойчивость является не менее важной эксплуатационной характеристикой ионитов, чем их эффективность, а ее количественная оценка составляет одну из главных задач контроля производства и применения этих сорбентов.

В соответствии с вышеперечисленными причинами разрушения зерен механические испытания ионитов сводятся к получению количественной характеристики их устойчивости к: а) физическому истиранию при перемешивании суспензии ионита [68] или размолу в шаровой мельнице с введением стальных или агатовых шаров [110]; б) раздавливанию зерен между прессующими плитами [112]; в) изменению объема зерен при чередовании циклов сорбция — регенерация в условиях, приближающихся к предполагаемому режиму эксплуатации ионитов [111].

Для получения сравнительных данных по ряду ионитов рекомендуется применять ускоренные методы испытания, которые позволяют определить способы улучшения данного образца, хотя и не всегда коррелируют с обычными методами исследования. В качестве критериев устойчивости ионитов к истиранию принимают увеличение относительного количества зерен, проходящих через сито с отверстиями определенного размера после испытания, отношение объема ионита после отсева пыли к объему исходного ионита (в %), фактор сферичности, т. е. отношение весовой доли шарообразных гранул в образце после испытания ( $G$ ) и до него ( $G_0$ ):

$$B = (G/G_0) 100 \quad (64)$$

Эти же критерии можно применять для количественной характеристики осмотической устойчивости. Кроме того, ее можно оце-

нивать числом циклов определенной обработки в рециклаторе, выдерживаемых ионитом без разрушения, или же по отношению долей гранул без трещин после испытания образца и до него. Но поскольку образование трещин далеко не сразу ведет к разрушению зерен, более надежной характеристикой осмотической устойчивости является фактор сферичности.

Механическую прочность ионитов оценивают по пределу прочности на сжатие  $\sigma_B$  (в кг/см<sup>2</sup>), который рассчитывают по радиусу исходного зерна  $r_0$  и нагрузке разрушения  $P_{BK}$ :

$$\sigma_B = P_{BK}/0,01\pi r_0^2 \quad (65)$$

Величину  $P_{BK}$  определяют по положению резкого подъема кривой, выражающей зависимость поперечной деформации  $\varepsilon_d$  от величины вызывающей ее нагрузки (в кг). При этом

$$\varepsilon_d = [(r_0 - r)/r_0] 100\% \quad (66)$$

где  $r$  — радиус зерна в направлении нагрузки при данном измерении.

Некоторые исследователи [113] характеризуют механические качества ионита величиной модуля

$$M_h = \sigma_B/\varepsilon^* \quad (67)$$

где  $\varepsilon^* = \varepsilon_d/r_0$ .

Пожалуй, можно согласиться с мнением автора работы [110] о том, что механическая устойчивость зависит не столько от типа ионита, сколько от технологии его получения (природа и чистота мономеров, условия сополимеризации и полимераналогичных превращений и т. д.), определяющей его однородность как по физической структуре, так и по химическому строению. Аниониты обычно считают менее прочными по сравнению с катионитами, но в указанной статье отмечаются и обратные соотношения.

Конечно, устойчивость ионитов к механическим воздействиям и осмотическая устойчивость зависят от строения матрицы ионита, от природы среды, в особенности от присутствия окислителей, и от температуры. Введение в среду окислителей, как и нагревание, неблагоприятно сказывается на рассматриваемых качествах ионитов.

При прочих равных условиях механическая прочность зависит от формы зерен (выше она для шарообразных гранул, ниже — для частиц неправильной формы) и от их размера. Из-за неоднородности структуры ионитов измерения прочности требуют обширной статистики (до 300 зерен во всем интервале размеров). При условии отбраковки зерен с трещинами для многих исследованных микро- и макропористых ионитов установлена линейная зависимость между разрушающей нагрузкой и квадратом диаметра гранул [114]. По устойчивости к истиранию и осмотической устойчивости макропористые катиониты обычно превосходят микропористые, однако для некоторых партий сорбентов установлены

противоположные соотношения [110]. Учитывая нестандартность ионитов, необходимо проводить механические испытания перед их загрузкой в колонки или реакторы другого типа.

## § 8. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИОНИТОВ

При нагревании на воздухе, в воде, в растворах электролитов, в органических и смешанных средах, а также при действии агрессивных веществ на холоду иониты подвергаются разнообразным изменениям. Совокупность этих изменений при нагревании ионитов характеризует их термическую устойчивость. Изменения ионитов под действием агрессивных сред при комнатной температуре условно принимаются в качестве характеристики их химической устойчивости. Понятно, что принципиальной разницы между химической и термической устойчивостью не существует, так как температура больше влияет на кинетику, чем на механизм происходящих процессов.

В качестве меры термической и химической устойчивости ионитов принимают абсолютную

$$E = E_0 - E_t \quad (68)$$

или относительную (в %)

$$R = [(E_0 - E_t)/E_0] 100 \quad (69)$$

потерю емкости при данной температуре и продолжительности нагревания. Обе величины находят по значениям обменной емкости до ( $E_0$ ) и после ( $E_t$ ) термической обработки, нередко пренебрегая происходящими при этом изменениями массы ионитов.

Ставшие традиционными, эти способы количественного описания термической устойчивости достаточно строгие только для реакций первого порядка. В остальных случаях индивидуальные химические процессы, приводящие к снижению обменной емкости, наиболее полно и корректно характеризуются константами скорости, которые выгодно отличаются от чаще определяемых значений  $R$  однозначностью для заданных условий термической обработки и тем, что для данного ионита они не зависят от обменной емкости для реакций любого порядка.

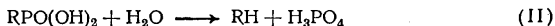
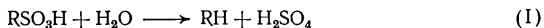
Константы скорости являются надежным масштабом для сравнения устойчивости различных ионитов, для характеристики влияния условий термической обработки на скорость изменения обменной емкости и для выяснения механизма происходящих процессов. Они служат основой для решения практически важного вопроса о продолжительности службы ионитов в конкретных условиях эксплуатации.

Заслуга научно обоснованного подхода к кинетическому описанию термической устойчивости ионитов принадлежит Тулупову [115—119]. Главная идея его работ состоит в том, что в процессе отщепления функциональных групп участвуют молекулы воды или (в иных средах) другого растворителя из сольватных оболочек

ионов в фазе смолы. При этом общее количество растворителя в сольватных оболочках на протяжении всего опыта пропорционально обменной емкости, так как вместе с отщепившейся функциональной группой из фазы ионита уходят принадлежавшие ей сольватирующие молекулы. Таким образом, общая масса обменных групп и сольватирующей жидкости изменяется; постоянной остается лишь масса матрицы (при условии, что не происходит деструкция полимера). Отсюда следует, что при кинетических расчетах отщепления функциональных групп ионитов общепринятые способы выражения концентрации неприемлемы и ее нужно относить к 1 г или 1 кг матрицы (мг-экв/г или экв/кг), формально рассматриваемой как растворитель. Важно отметить, что обменная емкость в этом способе выражения не зависит от природы противоиона.

Рассмотрим в общих чертах важнейшие изменения, которым подвергаются иониты в различных средах.

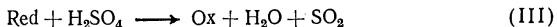
Основной причиной снижения обменной емкости при термической обработке сульфо- и фосфорнокислых катионитов в H-форме, в воде и в водных растворах веществ, не обладающих окислительными свойствами, является реакция *термического гидролиза*:



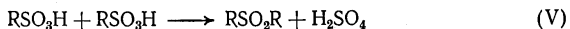
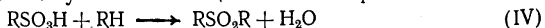
В исследованном интервале температур 150—185°C абсолютные потери емкости сульфокатионитов в пределах погрешностей опытов соответствуют половине числа миллиграмм-эквивалентов серной кислоты в отделенном от твердой фазы водном растворе (обычно называемом водной вытяжкой).

Кинетика десульфирования катионита КУ-2 согласно уравнению реакции (I) в воде и в растворах серной кислоты различных концентраций подчиняется уравнению реакции 2-го порядка, причем константы скорости зависят от общей молярной концентрации ионов оксония в твердой фазе, которым приписывают роль катализатора [118]. Константы скорости реакции (I) увеличиваются симбатно степени сшивания катионита, а с повышением температуры изменяются в соответствии с уравнением Аррениуса.

Реакция (I) с участием остаточной воды протекает также при умеренном нагревании катионитов в H-форме на воздухе и в органических средах. Однако при температуре выше 150°C образующаяся серная кислота окисляет восстановительные группировки ионита (Red):

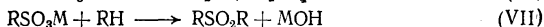


а при температуре выше 200°C главный вклад в уменьшение обменной емкости вносят реакции образования сульфонов, приводящие к дополнительному сшиванию цепей полимера:



При нагревании сульфокатионитов в органических средах возможны образование смешанных сульфонов и другие реакции, подробно рассмотренные в обзоре [116].

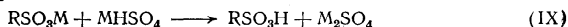
Солевые формы катионитов значительно более устойчивы к нагреванию в различных средах. При термической обработке на воздухе сульфоны образуются при температуре выше 350 °С с одновременным образованием сульфата и гидроксида соответствующего металла М:



При нагревании солевых форм сульфокатионитов в воде первичным процессом является термический гидролиз:



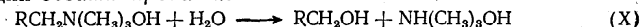
протекающий гораздо медленнее, чем в случае Н-катионитов. Однако благодаря реакции



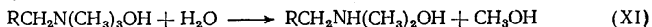
отщепление сульфогрупп постепенно ускоряется.

К уменьшению обменной емкости или по крайней мере к снижению каталитической активности, а также замедлению реакций обмена ведут разнообразные формы блокирования ионитов крупными молекулами продуктов превращения среды, в которой проводилась термическая обработка: газами, поверхностно-активными или коллоидными веществами различной природы. Аниониты сильно блокируются гуминовыми кислотами, причем наименее подвержены этому неблагоприятному процессу полимеры изопоистой структуры.

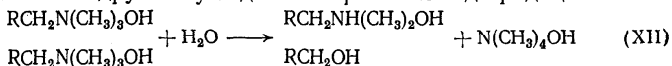
Сильноосновные аниониты I типа (см. § 1) в ОН-форме даже при высушивании на холоду, а тем более при нагревании в воде, смешанных и органических средах снижают обменную емкость за счет реакций *дезаминирования*:



и *деградации*:



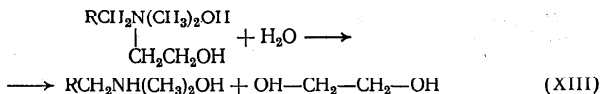
Поскольку водные вытяжки из анионита АВ-17, высушенного в вакууме, содержат тетраметиламмониевое основание, представляется вероятным другой путь дезаминирования и деградации:



Современная трактовка изменений анионитов при термической обработке дана Тулуповым [115], который рассмотрел процессы дезаминирования и деградации аминогрупп как сложные параллельно-последовательные реакции замещения триалкиламинной группы в тетразамещенном аммонии на нуклеофильный остаток молекулы растворителя или растворенного вещества. В этих реак-

циях ионы  $\text{OH}^-$  оказывают каталитическое действие, активируя нуклеофильные реагенты, и потому скорость процессов дезаминирования и деградации  $\text{OH}$ -формы анионитов значительно выше, чем  $\text{Cl}$ -формы. Кажущиеся константы скорости указанных реакций являются линейной функцией моляльности ионов  $\text{OH}^-$  в фазе ионита относительно сорбированного раствора, что доказывает их роль как катализатора. Соответственно этой концепции увеличение степени сшивания вызывает снижение термостойкости анионитов, проявляющееся в возрастании констант скорости соответствующих реакций.

У анионита АВ-27, относящегося ко II типу, этанольная группа связана с атомами азота менее прочно, чем метильные, и потому главной причиной его изменения является деградация с отщеплением этиленгликоля:



Аниониты I типа в  $\text{Cl}$ -форме в состоянии предельного набухания как в присутствии, так и в отсутствие избыточной воды подвергаются только дезаминированию:



Однако при уменьшении содержания воды в фазе ионита до  $\leq 5$  ммоль на 1 мг-экв обменных групп дезаминированию сопутствует деградация с образованием  $\text{RCH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ,  $\text{RCH}_2\text{OH}$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ , кинетика этой реакции формально описывается уравнением 3-го порядка.

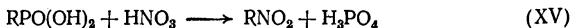
Некоторые полифункциональные полимеры, например Анкалит, как и сильноосновные аниониты, в  $\text{Cl}$ -форме более устойчивы, чем в  $\text{OH}$ -форме. Однако для анионита ЭДЭ-10П установлены [120] обратные соотношения, так как хлористый водород, выделяющийся при гидролизе слабоосновных групп в  $\text{Cl}$ -форме, разрушает макромолекулу.

При действии на различные иониты азотной кислоты и других окислителей атакуются не только обменные группы, но и весьма прочные  $\text{C}-\text{C}$ -связи. Как показали Казанцев и Липунов [121], интенсивность действия окислителей на ионообменные полимеры растет с повышением нормального окислительно-восстановительного потенциала исследованных систем. Поэтому термическая устойчивость ионитов может зависеть не только от природы и концентрации среды, но и от способа обработки, если в процессе окислительно-восстановительного взаимодействия образуются новые агрессивные вещества, воздействующие на полимер. Так, при нагревании в среде азотной кислоты фосфорнокислые катиониты сильнее дефосфорируются в запаянных ампулах, чем в открытых, так как в первом случае накапливаются окислы азота и азо-



тистая кислота, усиливающие действие исходного окислителя [122].

Как показали детальные исследования с применением классических методов анализа и ИК-спектроскопии [123, 124], при термической обработке фосфорнокислых катионитов в среде азотной кислоты фосфоновые группы отщепляются в виде  $\text{H}_3\text{PO}_4$  за счет реакций (II) и (XV):



причем на долю последней приходится главенствующая роль. Наряду с реакциями (II) и (XV) фосфорнокислые катиониты (и другие иониты) в окислительных средах подвергаются деструкции с образованием низкомолекулярных органических кислот, содержащих кроме исходных обменных групп карбоксильные и нитрогруппы. Те же группы, но в иных соотношениях входят в состав нерастворившегося полимерного остатка.

Понятно, что в столь сложной ситуации о термической устойчивости ионитов ни в коем случае нельзя судить по суммарному значению обменной емкости полимерного остатка или по содержанию низкомолекулярных кислот (серной, фосфорной), образующихся в водной фазе в результате реакций типа (II) или (XV). Применение подобного критерия некоторыми авторами неизменно приводило к ошибочным суждениям о термической устойчивости ионитов.

Недооценка роли образования растворимых продуктов деструкции матрицы свойственна многим исследованиям термоокислительной устойчивости анионитов, авторы которых сосредотачивали внимание на полимерном остатке, оставляя жидкую фазу вне поля зрения. Виноградовым [125] показано, что аниониты, как и катиониты, подвергаются в среде окислителей сложным и многообразным изменениям, сопровождающимся образованием новых функциональных групп, дезаминированием, деградацией и еще не вполне разгаданными процессами инактивации, приводящими к утрате способности активных групп к ионному обмену.

Сложное сочетание различных химических процессов, происходящих при обработке катионитов и анионитов в окислительных средах, по крайней мере на данной стадии изучения вопроса, не удастся охватить законами формальной кинетики. Вместе с тем ясно, что при значительных изменениях массы ионитов за счет деструкции их термическую устойчивость нельзя оценивать значениями потерь емкости, вычисляемыми по уравнениям (68) и (69).

Близкую к действительности характеристику относительного количества обменных групп, отщепленных ионитом, дает величина

$$C_d = (E_0 m_0 - E_t m_t) / E_0 m_0 \quad (70)$$

которую в зависимости от природы исследованного полимера можно назвать степенью дезаминирования, десульфирования, дефосфорилирования или декарбоксилирования. Ее рассчитывают

по величинам начальной ( $E_0$ ) и конечной ( $E_t$ ) обменной емкости и соответствующим им значениям массы высушенного ионита  $m_0$  и  $m_t$ . Если возможно, расчет ведут для индивидуальных реакций или по крайней мере для каждой группы процессов, протекающих по одинаковому механизму. Такой подход при изучении термоокислительной устойчивости фосфорнокислых катионитов [123, 124] позволил уяснить химизм происходящих изменений, дать сравнительную оценку роли деструкции и реакций электрофильного замещения в общей сумме процессов, приводящих к дефосфорилированию.

✓ Следует отметить, что снижение обменной емкости, а тем более деструкция матрицы влияют на все свойства ионитов, включая набухаемость, коэффициент влагоемкости, кинетику обмена ионов и т. д. Поэтому контроль термостабильности ионитов по изменению этих свойств так же обязателен, как и по уменьшению обменной емкости.

## § 1. ОТБОР ПРОБ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИОНИТОВ

Для полного анализа ионитов нужно иметь около 1 л ионита [126], но в лабораторных исследованиях можно обойтись значительно меньшим количеством образца. Для определения части важнейших свойств (обменная емкость, набухаемость, коэффициент влагоемкости, плотность и термостойкость) достаточно 10—15 мл ионита.

Как и в других случаях анализа технических продуктов, надежность получаемых результатов зависит от тщательности отбора средней пробы. Ее получают смешением небольших одинаковых проб, отобранных из верхней, средней и нижней (или же только из средней) части контейнера. Если контейнеров 10 или меньше, то пробы отбирают в каждом из них, если 50, то из 1-го, каждого пятого и последнего, если 200, то из 1-го, каждого двадцатого и последнего.

Независимо от способа получения промышленные иониты состоят из зерен различного размера. Содержащаяся в них пылевидная часть увеличивает сопротивление ионита потоку жидкости в колонке, а крупные зерна малоэффективны во многих хроматографических и каталитических процессах, не говоря уже о том, что они труднее поддаются регенерации. Разделение ионитов по размерам зерен осуществляют различными методами фракционирования. Фракции ионитов с размером зерен меньше 100 мкм наиболее удобно выделять путем сухого или мокрого отсева.

Для сухого отсева берут воздушно-сухие или предварительно обезвоженные иониты, насыпают их в набор стандартных сит, который приводят в движение вручную, на машине для встряхивания или в специально сконструированном [127] агрегате с электромотором и шарнирной передачей. Продолжительность отсева в последнем случае, в зависимости от скорости вращения электромотора, регулируемой автотрансформатором, составляет 10—20 мин. Размер зерен большинства фракций определяется диаметром отверстий соседних сит (обычно 1,0—0,5; 0,50—0,25 и 0,25—0,10 мм), а для первой и хвостовой фракций фиксированы соответственно нижняя и верхняя границы диаметра гранул. Небольшое количество зерен с близкими размерами, пригодных для кинетических исследований, можно выделить, удаляя гранулы,

застраившие в отверстиях каждого сита, с помощью капроновой щеточки. Этим способом удалось получить довольно однородные фракции карбоксильного катионита с размером зерен  $0,504 \pm 0,021$  мм;  $0,403 \pm 0,016$  мм и  $0,262 \pm 0,012$  мм. Нужно, однако, отметить, что все фракции, полученные сухим рассевом, могут содержать примеси пылевидного ионита, удерживаемого за счет адгезии.

Этот недостаток ощущается в меньшей степени при использовании метода мокрого рассева, который предпочитают сухому фракционированию во всех случаях, когда ионит предназначен для использования в водных средах. До рассева ионит рекомендуется привести в состояние предельного набухания, на что в зависимости от природы противоиона и структуры полимера затрачивается от нескольких минут (катиониты типа КУ-2 или аниониты типа АВ-17, солевые формы других ионитов) до нескольких часов (Н-форма слабокислотных катионитов и ОН-форма слабоосновных анионитов). Если ионит имеет недостаточную осмотическую устойчивость, то растрескивания зерен можно избежать, предварительно выдерживая его во влажной атмосфере, например в эксикаторе с водой.

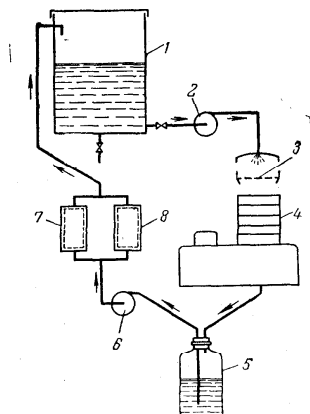


Рис. 5. Схема установки для влажного рассева ионитов [128]:

1 — емкость; 2 — перистальтический насос; 3 — верхнее сито; 4 — классификатор; 5 — буферная емкость; 6 — насос; 7, 8 — фильтры.

Метод мокрого рассева ручной промывкой ионитов через последовательный ряд мелких стандартных сит с размером отверстий от 0,15 до 1,19 мм, описанный в монографии [126, с. 462], хотя и прост в оформлении, но малопроизводителен и трудоемок. Гораздо удобнее автоматизированный вариант метода мокрого рассева, осуществляемого на установке, схема которой приведена на рис. 5 [128]. Основной частью установки является ситовой классификатор 4 типа Рото-Лаб с шестью нержавеющей ситами диаметром 200 мм, приводимыми в эллиптическое движение. В крышку верхнего сита 3 вводится сопло для разбрызгивания деионизованной воды, подаваемой перистальтическим насосом 2 из емкости 1 на 250 л, выполненной из поливинилхлорида. Выход ситового классификатора соединен с буферной полиэтиленовой емкостью 5 на 30 л, выравнивающей производительность насосов 2 и 6 в интервале 0—250 л/ч. Два параллельно включенных фильтра 7 и 8 с размером пор 5 мкм, заполненных целлюлозой, задерживают частицы ионита размером меньше 40 мкм, проскакивающие через нижнее сито. Для рассева на верхнее сито подают

около 100 г ионита. Продолжительность операции устанавливают автоматически в пределах 0—60 мин, но обычно она составляет 30 мин. Фракционированием промышленного образца Амберлиста А26 на описанном приборе удалось выделить довольно однородную фракцию с размером зерен 0,16—0,20 мм. Схема классификатора с псевдооживленным слоем для больших количеств ионита описана в работе [129]. Рациональное устройство для импульсной дозированной подачи влажного ионита рекомендовано в статье [130].

Для выделения фракций с размером зерен меньше 100 мкм, на которых обычно осуществляют хроматографическое разделение веществ с близкими свойствами, применяют методы гидравлического фракционирования. Обычно нужную фракцию выделяют из товарных образцов ионитов, но при необходимости прибегают к предварительному измельчению крупнозернистых фракций во влажном или воздушно-сухом состоянии. Измельчение проводят в ступке, на шаровых или ударных мельницах, на бытовых кофемолках. Измельченный продукт подвергают сухому рассеву и выделенные крупные фракции снова измельчают. Смесь мелкозернистых фракций освобождают от пыли и коллоидных примесей путем многократного взмучивания при интенсивном перемешивании в течение 20 мин для разрушения агломератов и седиментации в цилиндре с водой; высокодисперсные частицы удаляют декантацией или отсасыванием.

Гидравлические методы фракционирования основаны на законе Стокса, в соответствии с которым скорость оседания сферических частиц ( $v_{ст}$ ) с радиусом  $r$  и плотностью  $d_1$  в жидкой фазе с плотностью  $d_2$  и вязкостью  $\eta$  пропорциональна квадрату их радиуса:

$$v_{ст} = [2 (d_1 - d_2) r^2 g / 9 \eta] 60 \quad (71)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения.

Фракционирование можно проводить в неподвижной жидкости с последовательным увеличением в геометрической прогрессии времени седиментации ионита в серии одинаковых стаканов [131]. Путем многократной декантации содержимого каждого предыдущего стакана в последующий с увеличением времени седиментации от 2 до 20 мин этим способом удалось разделить образец Дауэкс 50×8 с гранулами размером  $56 \pm 16$  мкм на ряд фракций от 25 до 70 мкм с колебаниями размера каждой в пределах  $\pm 5$ —10 мкм.

Более удобны и производительны многочисленные варианты гидравлического метода, основанные на флотации ионита в различных, преимущественно конических, сосудах, в которых поддерживается восходящий поток жидкости постепенно возрастающей скорости. В самой широкой части сосуда линейная скорость движения жидкости наименьшая, и те зерна ионита, стоксовская скорость оседания которых еще меньше, будут увлечены уходящим потоком в соответствующий приемник. Постепенным увели-

чением скорости движения жидкости достигается последовательный унос фракций все возрастающего размера. Объемная скорость подачи жидкости в сосуд с максимальным радиусом  $R$  связана со стоковской скоростью, определяемой по уравнению (71), соотношением:

$$v_{об} = \pi R^2 v_{ст} \quad (72)$$

Чтобы из смеси удалить зерна диаметром меньше 40 мкм, нужно создать такую объемную скорость  $v_{об}$ , при которой более крупные частицы будут оседать. Наиболее простое аппаратное оформление гидравлического фракционирования предложено в работах [132, 133], причем в качестве дисперсионной среды рекомендуется вода. Замена воды на разбавленную соляную кислоту улучшает эффект фракционирования.

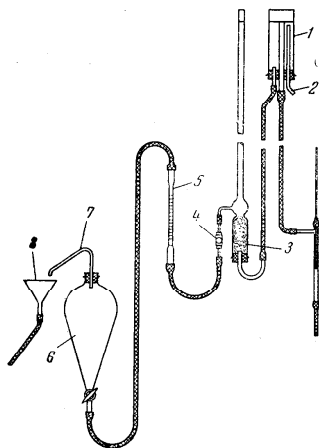


Рис. 6. Установка для гидравлического фракционирования ионитов [133]:

1 — сосуд; 2 — трубка; 3 — деаэратор; 4 — вентиль; 5 — ротаметр; 6 — воронка; 7 — отвод; 8 — приемник.

В установке Мура, представленной на рис. 6, водопроводная вода с температурой  $25 \pm 2^\circ \text{C}$  поступает в трубку 2 сосуда 1 для поддержания постоянного уровня жидкости, из которого она последовательно направляется в деаэратор 3 со стеклянной ватой, где удаляются пузырьки воздуха, игольчатый вентиль 4 для точной регулировки скорости потока, ротаметр 5 и грушевидную делительную воронку 6 емкостью 2 л и максимальным диаметром 15,3 см. В воронку 6 вводят 1 л суспензии, содержащей 0,4 л набухшей смолы, и закрывают ее пробкой с отводной трубкой 7, по которой фракции поступают в приемник 8.

После удаления из системы пузырьков воздуха сначала пускают воду со скоростью около 600 мл/мин, но как только она заполнит  $\frac{3}{4}$  воронки, поток замедляют игольчатым вентилем до 110 мл/мин, не меняя его до полного прекращения удаления зерен (это может длиться несколько часов); всю фракцию собирают в большой приемник и отстаивают. Затем скорость жидкости повышают до 280 мл/мин, собирают вторую фракцию и, наконец, доводят до 580 мл/мин, собирая последнюю фракцию. Полученные фракции рефракционноируют, причем разделение первой начинают при скорости 50 мл/мин. Во избежание образования плесени конечные фракции (характеристика которых приведена в

табл. 11) хранят при температуре 4°C в полиэтиленовых емкостях, заполненных 0,2 н. раствором NaOH. Как показывают данные табл. 11, описанный способ обеспечивает достаточно высокую эффективность фракционирования.

Таблица 11. Эффективность фракционирования смолы Амберлит IR-120 [133]

Фракции	Скорость подачи воды в коническую воронку, мл/мин	Размер фракций, мкм	Выход фракции (в %) в образцах ионитов		
			1	2	3
A	50	<25	7	50	6
B	50—110	27,5±2,5 } 40±7	21	32	13
C	110—280	56±9	40	18	37
D	280—580	>70	32	0	44
E	Остаток				0

С целью дальнейшего повышения эффективности разделения зерен, повышения производительности и упрощения эксплуатации установок для фракционирования предложены более сложные схемы, предусматривающие автоматизированную циркуляцию воды [134], непрерывную подачу суспензии ионита [135], последовательное включение двух сосудов для фракционирования [136] и применение для этой цели системы вертикальных колонок последовательно увеличивающегося диаметра [137].

После классификации зерен смолы по размерам для специальных целей иногда проводят дополнительное фракционирование по плотности. Авторы работы [138], применив в качестве среды водные растворы серной кислоты, выделили из катионитов КУ-2×8 и КУ-2×24 примесные фракции, плотность которых составляла соответственно <1,32 и <1,34 г/см<sup>3</sup>. Более тонкое фракционирование осуществлено с применением серии растворов вольфрамата натрия, плотность которых варьировалась от 1,200 до 1,400 г/см<sup>3</sup> с интервалами 0,01 г/см<sup>3</sup>. Для осуществления разделения в калиброванный мерный цилиндр емкостью 4 л настилают по 0,5—1 л каждого раствора, причем самый разбавленный из них наливают почти до верха сосуда. Затем в цилиндр вводят очень осторожно 100—200 г фракционируемой смолы и через 2—3 дня отделяют фракции последовательным отсасыванием слоев. Этим методом можно разделить фракции, различающиеся по плотности на 0,005 г/см<sup>3</sup>, а также фракционировать иониты по степени сшивания. При уменьшении различия в плотности между соседними растворами до 0,005 г/см<sup>3</sup> чувствительность определения может достигнуть 0,002 г/см<sup>3</sup>. Этот же принцип используют для разделения смесей катионитов и анионитов [139, стр. 94] с целью регенерации после их использования в смешанном слое. Кроме того, метод может быть использован для определения плотности ионитов и в качестве теста на их однородность [12, с. 40].

## § 2. ИОНООБМЕННЫЕ КОЛОНКИ И ИХ ЭКСПЛУАТАЦИЯ

Известны разнообразные формы колонок, и их выбор должен сообразовываться с конкретными задачами данного эксперимента. Наиболее простая колонка, удобная для работ с небольшими количествами растворов, представлена на рис. 7а. В слой смолы такой колонки, однако, легко попадает воздух, если жидкость случайно опустится ниже его верхней границы. Попадание пузырьков воздуха недопустимо: они препятствуют достижению максимальной эффективности хроматографического процесса.

В колонках типа изображенной на рис. 7б попадание пузырьков воздуха во время эксплуатации исключается, если отводная трубка, обычно представляющая собой капилляр, диаметром 1—2 мм, расположена несколько выше верхнего уровня смолы. Такие колонки пригодны для большинства препаративных и аналитических работ, выполняемых в нисходящем потоке растворов.

Для работы в восходящем потоке (реже применяемом исследователями в области хроматографии) можно использовать колонку, изображенную на рис. 7в. Она снабжена распределительным устройством с трехходовым краном 2, предназначенным для впуска различных растворов из присоединенного резервуара. В случае необходимости к распределительному устройству можно присоединить еще два трехходовых крана для впуска в колонку других растворов (или воды) из дополнительных емкостей. Кран 3 облегчает промывку линии и удаление случайно возникших пузырьков воздуха. При необходимости попеременного пропускания растворов в противоположных направлениях рекомендуется колонка, изображенная на рис. 7г, а для работ под давлением — несложная установка, показанная на рис. 7д.

Для работы в условиях термостатирования удобны колонки, представленные на рис. 7е, ж. Первая обогревается парами водно-спиртовой смеси (которую, конечно, можно заменить другой жидкостью), испаряющейся из обогреваемой колбы, вторая — водой из ультратермостата.

Независимо от типа колонок, пространство под пористым стеклянным фильтром, на котором помещена смола, должно быть минимальным, иначе будет происходить смешение фракций. Если ионит имеет низкую осмотическую устойчивость и в процессе эксплуатации колонки образуются мелкие зерна, то на фильтры наносят ровный слой кварцевого песка или же заменяют фильтры тампонами из стеклянной ваты; ими же покрывают смолу сверху. Этим удается предотвратить проскок мелочи в фильтрат.

Количество смолы для заполнения колонок, а следовательно, и размеры колонок зависят от концентрации перерабатываемых растворов и природы содержащихся в них веществ. Для большинства работ используют колонки диаметром 10—15 мм, для микроаналитических целей берут колонки меньшего диаметра; для препаративных — большего. В общем диаметр колонки должен более



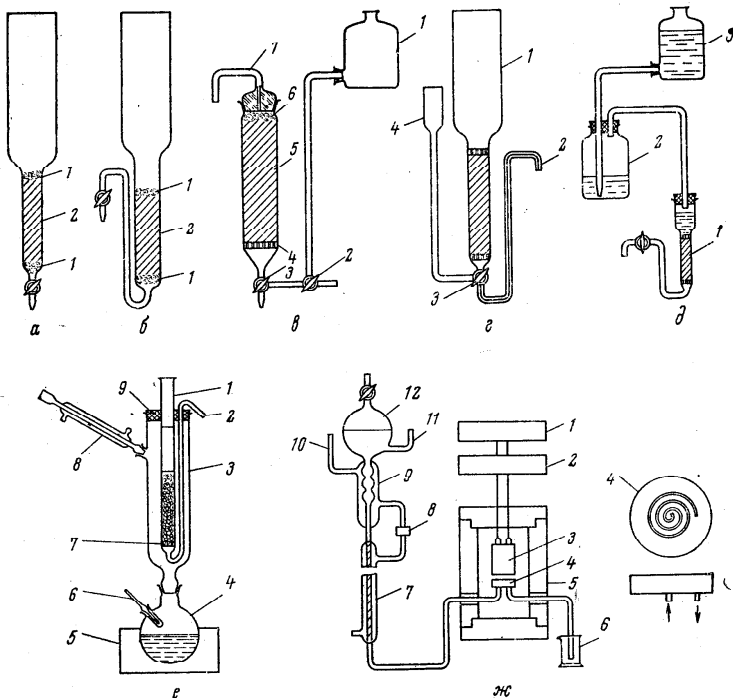


Рис. 7. Типы ионообменных колонок:

- а) Микроаналитическая [33, с. 157]: 1 — стеклянная вата; 2 — ионит.  
 б) Колонка для работы в нисходящем потоке [33, с. 157]: 1 — стеклянная вата; 2 — ионит.  
 в) Колонка для работы в восходящем потоке: 1 — склянка с нижним тубусом; 2, 3 — краны; 4 — пористый фильтр; 5 — слой ионита; 6 — стеклянная вата; 7 — верхний отвод.  
 г) Колонка Самуэльсона—Сьеберга [33, с. 213]: 1 — корпус с пористым фильтром в нижней части; 2, 4 — отводные трубки; 3 — кран.  
 д) Колонка для работы под давлением [33, с. 157]: 1 — колонка с ионитом; 2 — напорная склянка; 3 — бутылка с нижним тубусом.  
 е) Термостатированная колонка: 1 — колонка; 2 — капиллярная отводная трубка; 3 — обогреваемая рубашка; 4 — двугорлая колба; 5 — колбонагреватель; 6 — термометр; 7 — пористый фильтр; 8 — обратный холодильник; 9 — пробка.  
 ж) Колонка для разделения радиоактивных соединений [33, с. 203]: 1 — регистрирующее устройство; 2 — счетное устройство; 3 — торцовый счетчик Гейгера—Мюллера; 4 — ячейка; 5 — свинцовый корпус защиты от космической радиации; 6 — приемник элюента; 7 — ионообменная колонка, снабженная рубашкой; 8 — вентиль; 9 — подогреватель; 10 — трубка для подачи термостатирующей жидкости; 11 — трубка для ввода элюента; 12 — колба-газоуловитель.

чем в 20 раз превышать диаметр загружаемых зерен ионита. Отношение диаметра колонки к ее высоте варьирует в широких пределах — от 1:10 до 1:100, в зависимости от условий и задач эксперимента.

Если необходима или по кинетическим параметрам процесса допустима высокая скорость протекания раствора, то для запол-

нения колонки следует пользоваться крупнозернистыми ионитами. Если же в задачу эксперимента входит разделение веществ с близкими свойствами, то для повышения эффективности процесса необходимо стремиться к уменьшению высоты эквивалентной теоретической тарелки, а это наилучшим образом достигается применением мелкозернистых фракций (0,02—0,1 мм). Смолу более тонкого зёрнения при обычном давлении применять нецелесообразно из-за увеличения гидродинамического сопротивления слоя.

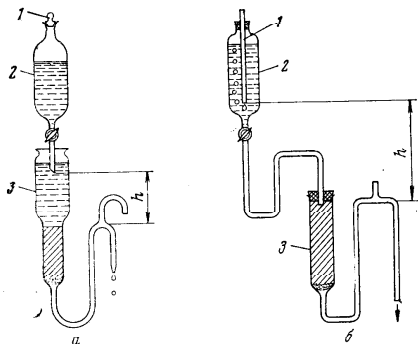


Рис. 8. Устройства для создания постоянной скорости подачи растворов через колонку:

а — 1 — пробка; 2 — воронка; 3 — колонка [140];  
б — 1 — капиллярная трубка; 2 — делительная воронка; 3 — колонка.

ны колонки или резервуары с питающими растворами, а также изменением высоты фильтрующего слоя и диаметра зерен загружаемой смолы. Для обеспечения постоянства скорости подачи раствора в колонку во время эксперимента предложены различные устройства; одно из них представлено на рис. 8а [140]. Незменность скорости обеспечивается постоянством слоя жидкости  $h$ , который можно изменять от опыта к опыту, поднимая или опуская воронку 2. Конец этой воронки перед началом работы заполняют раствором. Как только уровень раствора в колонке станет несколько ниже кончика воронки, через отверстие попадает воздух, который поднимается в пространство над раствором, герметизированное пробкой 1. Вследствие увеличения давления в этом пространстве раствор будет вытекать в колонку 3 до тех пор, пока его уровень не поднимется до первоначального. Все это повторяется до полного опорожнения воронки. Поскольку уровень раствора в колонке при этом изменяется незначительно, скорость подачи раствора остается практически постоянной.

Большие возможности для варьирования скорости в серии раз-

Если раствор подавать под действием силы тяжести, то при высоте столба жидкости 100 см линейная скорость его протекания через колонку длиной 30 см, заполненную смолой с зернами 0,04—0,07 мм, составит 1 см/мин, т. е. через 1 см<sup>2</sup> сечения в 1 мин будет проходить 1 мл жидкости. При ионообменных разделениях чаще всего применяют скорости от 1 до 10 мл/(см<sup>2</sup> × мин), но при выполнении препаративных работ растворы можно пропускать быстрее.

Скорость фильтрации растворов в известных пределах можно регулировать кранами, которыми снабже-

личных опытов дает установка, представленная на рис. 8б, а также приспособление, описанное в монографии [12, с. 179]. Однако установка, показанная на рис. 8а, удобнее для работы с органическими жидкостями, так как она выполнена целиком из стекла. Типы насосов для принудительного движения растворов и коллекторы для сбора фракций приведены в монографии Кейла [141, с. 554 и 560].

Заполнение колонок ионитом является несложной, но очень важной операцией, так как от тщательности ее выполнения во многом зависит конечный успех эксперимента. Колонку сначала закрепляют в строго вертикальном положении, заполняют водой, частично сливают жидкость до удаления пузырьков воздуха из коммуникаций и постепенно вводят по стенке суспензию освобожденного от пыли набухшего ионита, не допуская образования пузырьков газа, при наличии которых эффективность колонки уменьшается. Если зерна суспензии ионита содержат пузырьки воздуха, то их нужно удалить вакуумированием в эксикаторе. Затем суспензию вводят в колонку по возможности непрерывно, чтобы избежать образования слоев сорбента, одновременно удаляя избыток воды через нижний кран. По окончании заполнения колонки в воду над ионитом вводят тампон из стеклянной ваты. Если при этом в тампоне появятся пузырьки воздуха, их удаляют надавливанием стеклянной палочкой или введением в соответствующее место слоя ваты проволоочки из нержавеющей материала. Затем воду над тампоном сливают и по стенкам колонки осторожно вводят необходимый раствор. При работе с обогреваемыми колонками воду для заполнения и приготовления растворов нужно предварительно прокипятить, чтобы избежать образования пузырьков воздуха в процессе эксплуатации.

### **§ 3. КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ, ОЧИСТКА И ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМ ИОНИТОВ**

Промышленные или свежеприготовленные образцы ионитов, не прошедшие специальной обработки, могут содержать различные примеси и, как правило, имеют пространственную сетку нестабильной структуры. Оба эти обстоятельства могут быть причиной плохой воспроизводимости результатов различных измерений в системах с участием ионитов.

Подготовка ионитов для различных целей подробно описана в ГОСТ 10896—72. Необходимая стабильность структуры, частичная очистка и повышение однородности ионитов достигаются путем их кондиционирования — не менее чем трехкратной и длящейся в течение нескольких дней [54, с. 2945] или недель [24, с. 216] попеременной обработки в различных ионообменных циклах. При этом проводится периодический контроль определенного сочетания свойств (обменной емкости, набухания, кинетики или равновесия обмена, констант скорости каталитических реакций и др.), уста-

навливаемого в зависимости от назначения подготавливаемого образца.

Лучшим способом кондиционирования считается обработка катионитов 1—2 н. растворами хлорида натрия (или едкого натра), водой, 1—2 н. соляной кислотой и снова водой, а анионитов — 1—2 н. растворами хлорида натрия (или соляной кислотой той же концентрации), водой, 1—2 н. раствором едкого натра и снова водой. Каждая обработка в циклах обмена  $\text{Na}^+ \text{—} \text{H}^+$  или  $\text{Cl}^- \text{—} \text{OH}^-$  длится около 12 ч [54]. Для кондиционирования катионитов и анионитов, являющихся слабыми электролитами, вместо хлорида натрия берут соответственно едкий натр и соляную кислоту, иначе получение их солевых форм потребует расхода огромных объемов реагентов. Поскольку количественное превращение смолы из одной ионной формы в другую при кондиционировании не обязательно, каждый реагент можно брать в 2—3-кратном избытке по сравнению с содержанием обменных групп в обрабатываемом образце. Кондиционирование слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов, сильно изменяющих свой объем при переходе из одной ионной формы в другую, удобно проводить на воронке с пористым фильтром. В остальных случаях целесообразно применять колонку, изображенную на рис. 7в, которая рассчитана на попеременное пропускание различных растворов, завершая циклы промывкой деионизованной водой\* до постоянного значения рН.

По предложению Бойда [69], промытую смолу с целью очистки следует дополнительно обработать 95%-ным этанолом, а затем снова водой. Иногда для промывки используют органические растворители, не смешивающиеся с водой. В таких случаях через колонку сначала пропускают водорастворимую жидкость, например этанол, и только после этого вводят неполярный растворитель. Значительное сокращение расхода растворителей достигается при очистке ионитов от органических примесей в аппарате Сокслета.

Чтобы выбрать оптимальный растворитель, нужно предварительно проверить растворимость ионита в различных растворителях. Конечно, в основном речь идет о кажущейся растворимости, вызванной присутствием низкомолекулярных примесей или химическим взаимодействием с ионитом, так как полимеры трехмерной структуры должны быть практически нерастворимыми. Растворимость ионита определяют в аппарате Сокслета [68, с. 105, 143], обрабатывая 10—500 см<sup>3</sup> образца 4—5-кратно свежими порциями растворителя, которые вводят в колбу после удаления предыдущего экстракта. Концентрацию экстрагированных веществ в каждом экстракте измеряют по ИК- или УФ-спектрам, по окисляемости (в случае использования воды в качестве экстрагента)

---

\* Методы получения деионизованной воды описаны в монографии [12, с. 89], рациональные схемы лабораторных установок для получения ультрачистой воды рекомендованы в работах [142, 143].

или же по массе высушенного при  $110^{\circ}\text{C}$  остатка от выпаривания аликвотной части экстракта [126].

Если при экстрагировании вымываются примеси, то их содержание в последовательных экстрактах меняется приблизительно по экспоненте. Если же концентрация растворимых веществ во всех экстрактах одинакова, то это свидетельствует о химическом взаимодействии растворителя с ионитом или же о наличии некоторой собственной растворимости. Растворитель, обеспечивающий полную очистку при минимальном расходе и не вступающий с ионитом в химическое взаимодействие, считается оптимальным. Обнаружено, что экстракционная очистка катионита КУ-2 водой не ведет к изменению его обменной емкости. В результате применения в качестве экстрагента бензола и диоксана обменная емкость уменьшается на  $0,5 \text{ мг-экв/г}$ , что объясняют вымыванием соединений типа алкилбензолсульфонатов, содержащих обменные группы.

Если ионит предназначен для работы в органических средах, то его отмывку следует проводить этанолом, ацетоном или бензолом. Экстракционная очистка макропористых сульфокатионитов ацетоном длится 30 ч. Однако ацетон можно рекомендовать лишь для условий, в которых он не подвергается альдольной конденсации. По данным работы [142], образцы, предварительно обработанные насыщенным раствором хлорида натрия, легче подвергаются очистке, чем товарные. Весьма возможно, что попеременная обработка ионита органическим растворителем и водой может быть альтернативной вышеописанному способу кондиционирования.

При кондиционировании ионитов с применением растворов кислот и щелочей могут параллельно решаться задачи удаления неорганических и водорастворимых органических примесей. Поэтому последующая обработка органическими растворителями не обязательна, если ионит предназначен для работы в водных средах.

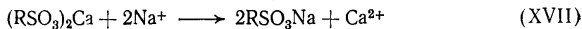
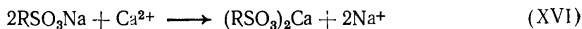
Для специальных целей может быть полезна дополнительная очистка ионитов 4 н. раствором  $\text{HCl}$  (удаление продуктов коррозии) или  $0,2 \text{ М}$  растворами комплексообразователей—ЭДТА, щавелевой, лимонной или винной кислоты, а также их солей, роданида аммония, полифосфата и др. [33, с. 166] (удаление  $\text{Fe}^{3+}$  и других высокозарядных ионов). Промывание продолжают до отрицательной реакции на удаляемый ион в фильтрате. После очистки ионит переводят в желаемую ионную форму, применяя для этого растворы соответствующих реагентов и воду, не содержащие удаленных примесей. Наиболее эффективным для приготовления растворов и последующей промывки ионита является применение дистиллированной воды, прошедшей дополнительную деионизацию. О полноте отмывки судят по реакции фильтрата, определяемой с помощью индикаторов, или измерением  $\text{pH}$ , а также по данным кондуктометрических измерений.

Перевод ионитов в желаемую ионную форму осуществляют в той же аппаратуре, что и кондиционирование, пропуская 1—2 М раствор необходимого реагента (сильной, обычно соляной, кислоты — для перевода катионитов в Н-форму, щелочи — для перевода анионитов в ОН-форму, хлоридов или других растворимых солей — для получения солевых форм) до постоянства его концентраций в фильтрате или же до отрицательной реакции на вытесняемый ион. В частном случае получения катионитов в Н-форме пропусканием раствора соляной кислоты о полном вытеснении прежних противоионов можно судить по отсутствию остатка после выпаривания капли фильтрата под лампой на часовом стекле.

При получении солевых форм ионитов надо иметь в виду, что из растворов гидролизующих солей будут поглощаться оксиды. Промывка водой в таких случаях приводит к смещению гидролитического равновесия, вызывая изменение состава противоионов. Отмывка слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов водой сопровождается их частичным превращением из солевой формы в кислотную и основную. Гидролиз можно, однако, свести к минимуму, если вместо воды использовать для промывки солевых форм катионитов растворы щелочи с концентрацией не ниже 0,0035 н., а анионитов — 0,01 н. растворов соответствующей кислоты до постоянного значения рН фильтрата. Еще лучше проводить отмывку 95%-ным этанолом или другим индифферентным растворителем, не вызывающим сольволиз солевых форм ионитов.

#### § 4. РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ

В ионообменных процессах иониты постепенно переходят из одной ионной формы в другую, теряя при этом способность к участию в данной реакции. Однако вследствие обратимости обмена ионит можно регенерировать, т. е. возвратить в исходную рабочую форму. Так, в процессах водоумягчения катионит в Na-форме извлекает из фильтруемой через его слой воды различные ионы, в основном  $\text{Ca}^{2+}$ , переходя в соответствующую ионную форму. Пропуская через полученный катионит в Ca-форме раствор хлорида натрия, можно получить исходную Na-форму и (если не было необратимых процессов блокирования) полностью восстановить первоначальные свойства. В цикле эксплуатации — регенерация сульфокатионита происходят следующие процессы



Ради экономии реагентов реакцию (XVI) часто не доводят до истощения обменной емкости, а останавливают на стадии достижения проскока. В результате общая полнота очистки жидкости от удаляемых ионов повышается и увеличивается гранулометрическая стойкость ионитов за счет уменьшения изменений объема при превращении из одной ионной формы в другую. Чтобы избе-

жать измельчения зерен на стадии превращения ионита в исходную форму, применяют частичную или «голодную» регенерацию, не доводя реакцию (XVII) до конца [144]. Однако в ряде случаев использования ионитов в хроматографическом анализе и в катализе реакции типа (XVII) доводят до конца, пропуская через слой сорбента свежие порции регенерирующего раствора (регенеранта). Цикл эксплуатации — регенерация удобно осуществлять в колонке, изображенной на рис. 7в, а частичное превращение ионита в первоначальную ионную форму можно выполнить его промыванием на воронках Бюхнера или с пористым фильтром, а также в статических условиях — добавлением свежих порций регенеранта в стакан с ионитом после удаления предыдущих порций декантацией.

Регенерация, осуществляемая добавлением реагентов, содержащих вытесняющий ион, называется химической. За исключением особых случаев, которые в данной книге рассматриваться не будут, этот способ применяют в лабораториях и на производстве для регенерации индивидуальных ионитов. При эксплуатации смесей ионитов выгоднее применять безреагентные способы, не требующие ни отделения катионитов от анионитов, ни введения специальных реагентов. При желании эти способы можно использовать и для регенерации индивидуальных ионитов.

Специальными исследованиями с применением метода радиоактивных индикаторов доказана возможность полной регенерации катионитов и анионитов [145] с применением реагентов. Критерием полноты регенерации является завершение вытеснения противоионов, констатируемое одним из вышеописанных способов (см. стр. 81). Сокращение расхода реагентов при регенерации ионитов, содержащих высокозарядные противоионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и др.), достигается применением 0,2—0,5 М растворов комплексообразователей (см. выше). Если ионит нельзя оставить в полученной при этом ионной форме, его переводят в другую форму пропуская соответствующего регенеранта.

Перевод ионитов в Н- и ОН-формы осуществляют с помощью вышеуказанных реагентов. Катиониты регенерируют предпочтительно соляной кислотой, легко очищаемой от примесей перегонкой азеотропной смеси с водой, хотя в специфических случаях можно брать разбавленные растворы серной или азотной кислоты, выбирая такие концентрации этих регенерантов и такие температуры, при которых исключается протекание окислительно-восстановительных реакций.

Объем регенеранта и продолжительность регенерации с увеличением размера зерен ионита возрастают, а с концентрацией раствора меняются по кривой с максимумом. В зависимости от легкости десорбции противоиона применяют 1 М (для удаления однозарядных ионов) или 2—3 М (для удаления других ионов) растворы кислот. Объем раствора, необходимый для регенерации, должен содержать соответственно 50 мг-экв 10%-ной и 40 мг-экв

5%-ной соляной кислоты на каждый грамм сильнокислотных и слабокислотных катионитов. Для регенерации сильноосновных анионитов необходимо 50 мг-экв 10%-ного едкого натра, на каждый грамм анионита, для регенерации слабоосновных анионитов — 30 мг-экв раствора того же регенеранта с концентрацией 5%. На перевод 1 г сильно- и слабоосновных анионитов из OH- в Cl-форму берут 30 мэкв соляной кислоты, в первом случае — 10%-ной, во втором — 5%-ной.

В зависимости от кинетики десорбции противоионов регенеранты пропускают через колонки со скоростью 0,5—2 мл/(см<sup>2</sup>·мин), что определяет продолжительность регенерации 2—8 ч. Некоторые авторы рекомендуют пропускать регенерант на начальных стадиях процесса быстрее, чем на конечных. Значительное сокращение продолжительности регенерации достигается проведением процесса в псевдооживленном слое регенерируемого катионита [146]. По завершении регенерации ионит отмывают от регенеранта (см. стр. 80).

Если обменная емкость ионита в результате регенерации не восстанавливается до первоначального значения, то это может быть следствием неполноты десорбции противоионов и возможных на стадии эксплуатации процессов отщепления активных групп или их блокирования. В первом случае нужно (если необходима полная регенерация) продолжить обработку тем же регенерантом и провести промывку. Рациональных способов устранения последствий десульфирования или дезаминирования не имеется. Минеральные примеси, блокирующие ионит, удаляют с помощью ультразвука [147], окись железа — обработкой 0,01%-ными растворами различных комплексообразователей (см. выше). Наиболее эффективна обработка смесью, содержащей 2%  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  и 0,5%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , приводящая к снижению содержания железа в ионите от  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{-4}\%$ .

Интенсивное развитие получают работы в области безреагентных методов регенерации, наиболее эффективных при эксплуатации смесей катионитов и анионитов в процессах водоочистки. Оба типа ионитов регенерируются непосредственно, благодаря чему отпадает трудоемкая и часто малоэффективная стадия их отделения друг от друга. Это обстоятельство упрощает весь процесс регенерации, позволяя включить его в качестве звена единой непрерывной и автоматизированной технологической схемы. Упразднение расхода реагентов, неизбежного при химической регенерации, дает большую экономию.

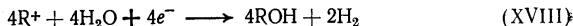
В принципе безреагентная регенерация может быть полной, но из соображений экономии ее прерывают, как только 50% ионита перейдет в первоначальную ионную форму [138, с. 126]. К безреагентным методам относится термическая и электрохимическая регенерация.

Термическая регенерация, основанная на повышении степени гидролиза солевых форм с увеличением температуры, успешно

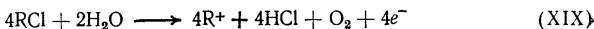


применяется для анионитов различной основности. При условии удаления летучих продуктов гидролиза даже сильноосновные аниониты в  $\text{CO}_3$ - и  $\text{SO}_3$ -форме регенерируются при  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  на  $38\text{--}42\%$ ; анионит ЭДЭ-10П в этих условиях переходит из сульфитной формы в гидроксильную на  $46\%$ . С увеличением кратности смены воды в реакторе можно достигнуть полной регенерации [148]. Совместная термическая регенерация слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов является одним из главных звеньев так называемого Сиротерм-процесса [149], широко используемого для промышленного обессоливания воды. Не рассматривая технологических деталей метода, укажем лишь, что с целью обессоливания через смесь карбоксильного катионита и анионита с третичными аминогруппами пропускают воду, подлежащую обессоливанию. Затем той же водой, но нагретой до  $80^\circ\text{C}$ , проводят регенерацию, так как с повышением температуры кривая титрования слабоосновных анионитов смещается в область более низких значений pH, а слабокислотных катионитов — в сторону более высоких pH, а это ведет к усилению гидролиза солевых форм. Теоретические аспекты метода рассмотрены в работе [149].

Принцип электрохимической регенерации был описан в гл. I, § 5, а здесь мы приведем электродные реакции, объясняющие превращение Cl-формы анионита в OH-форму. В процессе реакций на катоде



и на аноде



при регенерации анионита, так же как и катионита, создаются три зоны. Прикатодная состоит из чистой OH-формы, прианодная — из чистой солевой формы и находящаяся между ними смешанная зона — из Cl- и OH-форм. Толщина каждой из них зависит от продолжительности пропускания тока и его плотности, отношения подвижностей замещающего и замещаемого противоионов и обменной емкости сорбента [62, с. 106]. Электрохимический метод очень удобен для регенерации смесей ионитов. Его выполняют в трехкамерном электролизере [150], в котором слой ионита отделяют от электродных камер двумя мембранами с различной селективностью: одна пропускает только катионы, другая — только анионы. Такой прибор пригоден для регенерации солевых форм амфолитов [151].

В результате изучения регенерации смешанного слоя ионитов определен механизм происходящих процессов и показано, что анионит регенерируется лучше катионита. При электрохимической регенерации смешанных солевых форм анионита АВ-17 Cl-форма, в соответствии с ее положением в лиотропном ряду, регенерируется полнее  $\text{SO}_4$ -формы. Из ряда исследованных катионитов [62, с. 106] наиболее легко и быстро отдает поглощенные ионы

сульфокатионит СБС. При этом в соответствии со значением электропроводности калиевые и натриевые формы катионитов регенерируются легче, чем кальциевые и бариевые. Поскольку с повышением температуры подвижность ионов растет, нагревание повышает степень регенерации [152].

## § 5. ВЫСУШИВАНИЕ ИОНИТОВ

Высушивание ионитов широко применяют как для количественного определения содержания твердого вещества или сольватирующего растворителя в исследуемых образцах, так и с целью препаративного получения катализаторов различных реакций, ингибируемых водой, и осушителей органических жидкостей. Несмотря на большое практическое значение вопроса приходится констатировать недостаточность систематических исследований в этой области, а отсюда — удивительный разбой в рекомендованных режимах сушки, отмеченный, например, в обзорах [115, с. 1650; 116, с. 2253]. Из приведенного там перечня трудно сделать обоснованный выбор условий сушки того или иного конкретного образца, так как исследователи в большинстве случаев не приводят данные о химической и физической стабильности ионитов в избранном ими режиме высушивания. Вместе с тем ни один из известных режимов сушки не может претендовать на универсальность по отношению ко всем типам ионитов. Поэтому в сомнительных случаях возникает необходимость проверки неизменности в условиях сушки свойств ионитов: обменной емкости, коэффициента влагоемкости, а иногда — избирательности и каталитической активности, т. е. термостабильности в широком смысле этого слова. В некоторых специальных случаях целесообразно учитывать возможность образования свободных радикалов вследствие разрыва С—С-связей в полимерных цепях, наблюдаемого даже в мягких условиях высушивания [153].

Процесс сушки контролируют, периодически взвешивая образец или определяя остаточное содержание влаги в нем по методу Фишера [154], а также с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии [155]. Для кинетических исследований наиболее пригодны первые два метода, но для их сравнительной оценки важно указать, что при остаточной влажности меньше 15% титрование по Фишеру дает несколько заниженные результаты по сравнению со взвешиванием [154].

Некоторые авторы предпринимали попытки сушки ионитов при комнатной температуре в токе водорода [156], пропусканием безводного диоксида [157] и длительным выдерживанием над различными осушителями, в том числе и над  $P_2O_5$ , при обычном или пониженном давлении [157]. Эти способы приводят лишь к частичному удалению влаги и потому рассматриваться не будут.

Значительно более эффективны методы азеотропной сушки с применением ароматических углеводородов [157] или их галоген-

производных [159], образующих водные азеотропы с температурой кипения 85—125 °С. Обезвоживание выполняют нагреванием ионита в потоке одной из указанных жидкостей или же кипячением с ней до полного прекращения накапливания воды в ловушке Дина—Старка. Согласно данным работы [157], при азеотропной сушке катионитов вода сначала удаляется быстро, а затем очень медленно. Если полное высушивание ионита этим методом возможно, то только при продолжительности 40—60 ч. Однако метод может быть рекомендован для высушивания образцов ионитов, предназначенных для работы в органических средах; в таких случаях сушка совмещается с частичной очисткой от примесей, растворяющихся в жидкости, используемой для образования водного азеотропа.

Наиболее эффективными и самыми распространенными являются способы высушивания в атмосфере воздуха при обычном или пониженном давлении, имеющие многочисленные нюансы. Высушиваемый ионит обычно помещают в бьюксы, которые выдерживают в открытом состоянии рядом с крышками в обычном воздушном термостате, вакуумсушильном шкафу или стеклянном лабораторном приборе, изображенном на рис. 9. При высушивании в приборах с электрообогревом надо учитывать возможный

градиент температуры по высоте и помещать пробы примерно на одном уровне с шариком термометра. Через каждые 2 ч бьюксы вынимают из термостата, быстро закрывают крышками и после охлаждения в эксикаторе над  $P_2O_5$  или перхлоратом магния взвешивают. Если необходимо полное высушивание, то операции нагревания и охлаждения образцов повторяют до достижения постоянной массы. Время, необходимое для этого, зависит от природы ионита, температуры и остаточного давления в термостате, а при высушивании в замкнутой атмосфере, например в приборе, показанном на рис. 9, кроме того, — от присутствия осушителя и его эффективности. Некоторые данные о влиянии условий на полноту высушивания катионита Дауэкс 50W×8 в литиевой форме приведены в табл. 12 [157].

По-видимому, оптимальным методом высушивания сульфированных сополимеров стирола и дивинилбензола не только в солевых, но и в водородной формах является нагревание при 120 °С

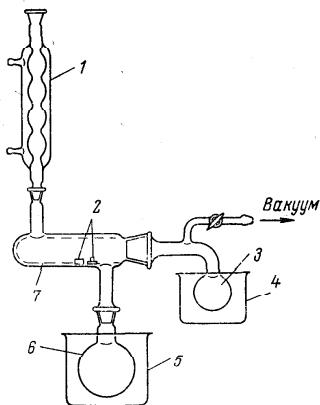


Рис. 9. Прибор для сушки ионитов в вакууме:

1 — холодильник; 2 — бьюкс с пробкой; 3 — реторта с осушителем; 4 — сосуд с водой (20 °С); 5 — колбонагреватель; 6 — колба с термостатирующей жидкостью; 7 — корпус.

и атмосферном давлении в течение 48 ч. Учитывая вышеприведенные данные о термостойкости (см. гл. 1, § 8), этот же режим можно рекомендовать для высушивания солевых форм катионитов другого строения. Сульфофенолформальдегидные и другие менее термостойкие катиониты в Н-форме в этих условиях заметно десульфировуются, а потому для их высушивания следует предпочесть нагревание при 70 °С и остаточном давлении 10 мм рт. ст. в течение 72 ч.

Однако следует выразить сомнение в том, что высушивание сульфофенолформальдегидных катионитов в этих условиях, как и сушка сульфированных сополимеров стирола и дивинилбензола, ведет к их полному обезвоживанию. Условия получения «абсолютно сухих» катионитов нельзя считать окончательно выясненными, и потому этот вопрос еще нуждается в систематическом изучении.

Полное высушивание сильноосновных анионитов в ОН-форме на холоду или при слабом нагревании из-за происходящих при этом процессов дезаминирования не представляется возможным. Аниониты в солевой форме, как и слабоосновные аниониты в гидроксильной форме, более устойчивы и могут быть высушены со значительно меньшим риском химических изменений. Однако температура сушки достаточно обоснованно установлена только для анионита АВ-17 в Cl-форме, который рекомендуется нагревать в приборе, изображенном на рис. 9, при 110 °С; в качестве термостатирующей жидкости в колбу 1 вводят толуол. Введением в реторту 3 осушителя продолжительность сушки этого анионита можно сократить с 12 до 4—5 ч. Если, кроме того, использовать вакуум, то расход времени сократится до 2—3 ч. В присутствии осушителя и под вакуумом удаляется на 1% больше влаги, чем при атмосферном давлении и без осушителя, причем  $P_2O_5$  обеспечивает более глубокую осушку, чем  $CaCl_2$ .

Таблица 12. Результаты высушивания катионита Дауэкс 50W×8 в различных условиях [157]

Условия высушивания	Потеря массы ионита (в %) при высушивании в течение			
	5 ч	24 ч	4	72
Нагревание при 120 °С и остаточном давлении 0,5—1 мм рт. ст.	11,72	11,79	11,78	11,79
Нагревание при 120 °С и обычном давлении	11,07	11,57	11,75	11,78
Нагревание при 70 °С и остаточном давлении 10 мм рт. ст.	—	10,58	11,09	11,30
Высушивание в эксикаторе над $P_2O_5$ при обычном давлении	—	1,88	—	3,00

Высушенные иониты рекомендуется хранить в запаянных ампулах или в закрытых бьюксах, помещенных в эксикатор с  $P_2O_5$ .

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНИТОВ

### § 1. СИТОВОЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРЕН ИОНИТОВ

Целью ситового анализа является определение состава исследуемого образца ионита по фракциям, соответствующим диаметрам отверстий сит стандартного набора. Иониты, предназначенные для работы в водных средах, предпочтительно разделять на фракции методами мокрого отсева. В случае необходимости ситового анализа ионита, используемого в несольватирующих средах, прибегают к сухому отсеву (см. гл. II, § 1).

Ситовой анализ целесообразно осуществлять с применением сит, размер отверстий которых установлен ГОСТ. Согласно классификации, принятой в нашей стране [159, с. 12], сетки для изготовления сит имеют следующие размеры: наимельчайший — с площадью отверстий до  $0,025 \text{ мм}^2$ ; мельчайший — от  $0,025$  до  $0,25 \text{ мм}^2$  — мелкий — от  $0,25$  до  $1,0 \text{ мм}^2$ ; средний — от  $1$  до  $25 \text{ мм}^2$ ; крупный — от  $25$  до  $625 \text{ мм}^2$  и очень крупный — свыше  $625 \text{ мм}^2$ . По данным ряда ГОСТ, обобщенным в V томе справочника химика (с. 436—437), размеры сторон отверстия (в мм) применяемых сит составляют: 5; 4; 3,3; 2,8; 2,3; 2; 1,7; 1,4; 1,2; 1,0; 0,85; 0,70; 0,60; 0,50; 0,42; 0,355; 0,30; 0,25; 0,21; 0,18; 0,15; 0,125; 0,105; 0,085; 0,075; 0,063; 0,053; 0,042. Применительно к анализу обычных ионитов первые пять сит и некоторые промежуточные можно исключить.

Ионит, предназначенный для сухого отсева, целесообразно высушить согласно рекомендациям, данным в предыдущей главе. После такой подготовки  $100 \pm 0,1$  г ионита помещают на верхнее сито стандартного набора с поддоном, закрывают его крышкой, закрепляют в машине для встряхивания, которую приводят в движение. По прошествии 10 мин сита вынимают и фракции взвешивают на технических весах.

Мокрому отсеву должно предшествовать набухание ионита (см. гл. II, § 1). Для этого ионит выдерживают в насыщенном растворе хлорида натрия 5 ч с последующей отмывкой водой [160]. Наиболее удобная методика мокрого отсева для последующего ситового анализа, несколько отличающаяся от принятой ГОСТ [160], описана в работе [161, с. 98]. Для выполнения анализа помещают в мерный цилиндр точно 100 мл набухшей смолы, постукивая его дном по деревянной крышке стола до

достижения постоянства уровня образца. Отмеренный образец переносят на вынутое из набора верхнее сито, которое 15—20 раз опускают в воду, находящуюся в кристаллизаторе или ином сосуде, следя за тем, чтобы жидкость не поднималась выше верхнего края сита. Зерна, оставшиеся на сите, смывают через воронку в мерный цилиндр для измерения объема указанным способом. Более мелкозернистые фракции, прошедшие через первое сито, переносят на следующее, с отверстиями меньшего размера и повторяют рассев. Затем прошедшие фракции рассеивают на следующих ситах, каждый раз измеряя объем.

По данным мокрого и сухого рассевов рассчитывают соответственно объемный и массовый процент каждой фракции, а также кумулятивный процент, который характеризует относительное количество исследуемой смолы, задержанной на сите с отверстиями данного размера. Он равен умноженному на 100 отношению суммы объемов (а при сухом расसेве — отношению суммы масс) фракций, осевших на данном и всех предшествующих ситах с более крупными отверстиями, к общему объему (массе) ионита, взятого для фракционирования [126, стр. 463]. График зависимости кумулятивного процента от диаметра отверстий сит, построенный в полулогарифмическом масштабе, для наибольших фракций прямолинеен, что позволяет достаточно точно интерполировать эффективный размер отверстия сит, на которых задержалось бы 90 и 40% исследуемого образца. Делением второй величины на первую находят так называемый коэффициент однородности, по которому можно судить об относительном содержании мелких зерен и в данном образце ионита.

Альтернативой ситового анализа является подсчет числа частиц всех размеров, представленных в исследуемой смеси [162]. Приемлемые результаты для узких фракций ионитов обеспечиваются измерением размеров 10—20 сферических зерен или 20—40 зерен неправильной формы. Чтобы получить кривую распределения зерен по размерам, необходимо измерить не менее 600 гранул в интервале размеров 0,1—1,5 мм.

Для узких фракций можно ограничиться измерением эффективного радиуса зерна  $r_{эфф}$ . В зависимости от условий последующего применения ионит высушивают или доводят до состояния предельного набухания, в последнем случае освобождая гранулы от адгезионной влаги центрифугированием или отжиманием между листами фильтровальной бумаги. Затем определяют истинную плотность  $d$  ионита пикнометрическим методом и взвешивают большое число зерен  $N$  (порядка 500) [163] в закрытых бюксах. Масса ионита  $m$  связана с остальными величинами соотношением

$$m = (4/3) \pi r_{эфф}^3 dN \quad (73)$$

по которому рассчитывают искомую величину эффективного радиуса. Описанный метод пригоден для большинства исследовательских целей, за исключением прецизионных измерений, необ-

ходимых при изучении диффузии или идентификации лимитирующей стадии ионного обмена (см. гл. I, § 3) на основе расчетов с помощью уравнений (13), (15)—(22).

Прецизионные измерения размеров зерен ионитов осуществляют с применением методов визуальной микроскопии и микрофотографии. Визуальные измерения можно выполнять при небольшом и для всех зерен одинаковом увеличении, применяя биологический микроскоп с окулярным микрометром, предварительно прокалиброванным по объект-микрометру или специальной линейной шкале [164, с. 342]. Для устранения ошибок, обусловленных хроматической аберрацией, зерна в поле микроскопа освещают светом, прошедшим через ячейку с 5%-ным раствором медного купороса и через интерференционный фильтр первого порядка с максимумом пропускания 550 нм. Для уменьшения искажений изображения в углублении специального предметного стеклышка вводят определенную среду (высушенный октан для обезвоженных и воду для гидратированных ионитов), в которую помещают измеряемую гранулу. Фокусировку микроскопа и соответствующие отсчеты проводят многократно, не допуская изменения положения окуляра при этом. Фриман [164, с. 349] рекомендует размещать исследуемые зерна на обычном предметном стекле, к которому приклеены стеклянные или металлические кольца так, чтобы после нанесения покровного стеклышка образовалась ячейка глубиной 1 мм. В такую ячейку набухшие зерна можно вводить вместе со средой с помощью пипетки, сухие — миниатюрным пинцетом. При соблюдении необходимых условий измерений они воспроизводятся в пределах 0,1%.

Микрофотографический метод в несколько раз превосходит по точности визуальную микроскопию. Фотографируемую гранулу помещают в кювету [165] высотой не больше 0,7 см, выполненную из плексигласа.

В канал кюветы, заканчивающийся штуцером того же диаметра для подачи и отвода воды или раствора, помещают исследуемое зерно смолы. Чтобы зерно не выскакивало во время работы, в канал, закрытый свободно лежащей или приклеенной крышкой, с обеих сторон вводят платиновые проволочки, концы которых закручены.

Пазы для герметичности заклеивают воском.

Фотографирование гранулы в проходящем свете осуществляют пленочной фотокамерой «Зенит», присоединенной к микроскопу МБИ-6, при использовании полевой диафрагмы, телесистемы с

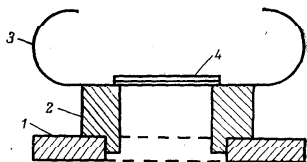


Рис. 10. Приспособление для измерения диаметра негатива гранулы [165]:

1 — основание; 2 — вращающаяся втулка; 3 — направляющая пленки; 4 — прижимное стекло.

конденсором А-0,2, планхроматического объектива  $3,5 \times 0,1$  и компенсационного окуляра с 5-кратным увеличением. Диаметр изображения зерна на пленке измеряют при постоянной освещенности на микроскопе МИР-12, настройка которого во время работы не должна изменяться. Для размещения пленки сконструировано специальное приспособление (рис. 10), позволяющее измерять диаметр изображения в различных направлениях. Для повышения точности измерений метку окуляра подводят по направлению от центра снимка к границе окружности. Средняя относительная ошибка выполненных измерений диаметра гранул катионита КУ-2 в статических условиях составила 0,02%, что указывает на хорошее качество изображения и высокую точность измерения.

Существенным преимуществом микрофотографического метода перед визуальной микроскопией является его пригодность для измерения размеров гранул неправильной формы. Диаметр таких гранул определяют как полусумму расстояний между конечными точками двух пересекающихся прямых, каждая из которых делит изображение пополам.

## § 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНИТОВ

Иониты относительно устойчивы при длительной эксплуатации, но предварительная оценка их механических свойств необходима. Для этого применяют ускоренные методы (см. гл. I, § 7).

Любым механическим испытаниям целесообразно предпослать ситовой анализ и выделение наиболее представительной фракции. Для оценки *физического истирания* рекомендуется выделить мокрым рассевом фракцию с размером зерен 0,5—1,0 мм и исследовать ее устойчивость на вибрационном аппарате [68, с. 102]. Для выполнения определения  $100 \text{ см}^3$  набухшего ионита и  $150 \text{ см}^3$  воды вводят в мерный цилиндр с притертой пробкой, который встряхивают в горизонтальном положении на вибрационном аппарате со скоростью 100—120 ходов в 1 мин при длине хода 60 мм в течение 10 ч. По прошествии указанного времени проводят ситовой анализ обработанного ионита методом мокрого отсева.

Значительное повышение чувствительности методов определения устойчивости ионитов к истиранию достигается применением радиоактивных индикаторов [166]: в катиониты вводят ионы  $^{89}\text{Sr}^{2+}$ , а в аниониты — фосфат-ионы, меченные изотопом  $^{32}\text{P}$ . Исследуемый ионит помещают в ампулу, флотируют в воде и мелкие зерна отбрасывают. После удаления мелочи ампулу помещают на определенное время на вибратор, который приводят в движение со скоростью 300 вибраций в 1 мин, а затем суспензию измельчившегося ионита фильтруют, высушивают и измеряют радиоактивность фракций.

Ускоренные испытания на физическое истирание выполняют в герметически закрытой банке, в которую вводят ионит, воду,



стальные или агатовые шарики. После недели вращения на вальцах со скоростью 6 об/мин обработанный ионит сравнивают с исходным по одному из следующих показателей: уменьшению эффективного размера гранул, уменьшению содержания целых шариков, увеличению количества ионита, проходящего через одно из сит; значению числа истирания  $n$  [126, с. 469]

$$n = \sum_1^i m_i d_{100} / d_i$$

где  $m_i$  — массовый процент ионита, задержанного  $i$ -тым ситом с отверстиями диаметром  $d_i$ ;  $d_{100}$  — диаметр отверстия сита, задерживающего 100% исходного образца.

Чем меньше  $n$ , тем устойчивее ионит к истиранию.

Для испытания гранул на раздавливание сконструирован ряд приборов, причем один из них, изображенный на рис. 11 [112], пригоден для исследования зависимости поперечной деформации (см. гл. I, § 7) от сжимающей нагрузки. Исследуют гранулы без дефектов, предварительно просмотренные под микроскопом и приведенные в состояние предельного набухания с учетом вышеуказанных предосторожностей. Испытуемую гранулу 2 с помощью пинцета помещают между прессующими плитами прибора, одна из которых закреплена в корпусе ванночки 3, заполняемой при измерениях водой, а вторая ходит в направляющей штока-толкателя 4. Нагрузка подается пневматически. Пнеумоусилитель 6 давит своей мембраной на пятак штока-толкателя, который передает усилие подвижной плите и через нее — грануле. Создаваемое давление записывается с помощью манометра 5 марки МЭД и электронного прибора 1 марки ЭПИД-13. За деформацией или раздавливанием наблюдают через микроскоп или же регистрируют происходящие процессы с помощью микрокино съемки. По результатам наблюдений рассчитывают величины, определяемые уравнениями (65) — (67).

Если статистическая обработка дает небольшие значения среднего квадратичного отклонения, то для измерения достаточно взять от 10 до 50 гранул. Если же оно выражается десятками процентов по отношению к среднему значению прочности, то необходимы сотни измерений, по их результатам строят *вариационные кривые* или *гистограммы*, как это делают при исследовании катализаторов [167, с. 37].

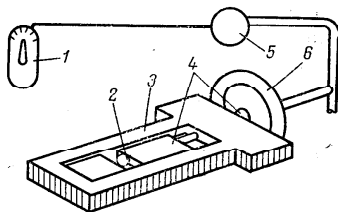


Рис. 11. Схема установки для испытания гранул на раздавливание [112]: 1 — электронный прибор; 2 — гранула ионита; 3 — корпус ванночки; 4 — шток; 5 — манометр; 6 — усилитель.

Достижения в этой области желательно увязать с современными задачами механических испытаний ионитов. Особо важным представляется более широкое внедрение физических и, в частности, оптических методов, которые могут дать ценную дополнительную информацию об изменениях гранул ионитов под влиянием механической обработки. В работе [110] показана высокая чувствительность визуальной микроскопии в поляризованном свете для обнаружения дефектов зерен, появившихся при механической обработке.

Как показывает практика, гранулы ионитов, выдерживающие большие механические нагрузки, нередко трескаются в процессе эксплуатации или подготовки в сравнительно мягких условиях. Это происходит под действием осмотических сил, возникающих при соприкосновении ионита с различными реагентами. Отсюда вытекает необходимость дополнить испытания зерен на истирание и на механическую прочность определением их осмотической устойчивости.

В простейшем варианте *осмотическую устойчивость* (иногда называемую *физической стабильностью*) определяют последовательным оводнением и высушиванием ионита, помещенного на вращающийся столик; высушивание проводят под ИК-лампой. После серии таких циклов ионит подвергают влажному рассеву и определяют процент треснувших зерен, проходящих через сито, на котором исходная фракция задерживалась.

В альтернативном методе [111] ионит приводят с соответствующими предосторожностями в состояние предельного набухания, с помощью мокрого рассева выделяют наиболее крупнозернистую фракцию, 20 см<sup>3</sup> полученных зерен высушивают до постоянной массы, помещают в мешочек из тонкоячеистой ткани или металлической сетки, который погружают в воду, где происходит набухание и растрескивание зерен. После мокрого рассева проводят ситовой анализ и сравнивают его результаты для обработанного и исходного образцов. Для повышения чувствительности метода при исследовании образцов с повышенной механической прочностью описанные операции обезвоживания и набухания можно многократно повторить, а затем провести ситовой анализ.

Значительно более совершенными являются установки, в которых осуществляется автоматическое чередование операций ионообмена, регенерации и промывки [168]. Схема микроциклатора для ускоренных испытаний осмотической устойчивости [168] представлена на рис. 12. В один цикл входят следующие операции: 1) пропускание 1 н. раствора серной кислоты — 3 мин; 2) промывка дистиллированной водой — 3 мин; 3) пропускание 1 н. раствора щелочи — 5 мин; 4) взрыхление (промывка водой) — 1 мин. Таким образом, за сутки осуществляют 120 циклов, а всего — до нескольких сотен, что по осмотическому воздействию равноценно многим годам использования смолы на производстве [169]. Аналогичный метод описан в ГОСТ 17338—71. Испытание анионитов,

описанное в работе [170], сводилось к выполнению 2000 циклов, после проведения которых гранулы рассматривали под микроскопом и определяли фактор сферичности [см. уравнение (64)].

Для определения фактора сферичности 10 г исследуемого образца, доведенного до воздушно-сухого состояния, чтобы гранулы не прилипали друг к другу, насыпают на полированную алюминиевую пластинку размером  $30 \times 15$  см, установленную под углом  $9^\circ$  по отношению к горизонтали. Исследуемую пробу подают с такой скоростью, чтобы шарики, скатываясь, не задевали друг друга. Скатившиеся шарики собирают и взвешивают. Соответствующие измерения делают для исходного ионита, не подвергавшегося обработке в рециклаторе.

В качестве дополнительной характеристики осмотической устойчивости находят долю гранул без трещин, пользуясь для этого результатами микроскопических исследований.

Известную степень приближения к производственным условиям обеспечивает испытание ионитов на макроциклаторе, описанном в работе [169, рис. 195], но для получения окончательных данных считается необходимым испытание на пилотной установке.

Для решения ряда технологических вопросов эксплуатации ионообменных установок, и прежде всего оптимизации скорости фильтрации рабочих растворов и условий промывки колонок, важное значение имеют *гидравлические свойства ионитов*. Они характеризуются падением давления в слое, являющемся мерой его гидравлического сопротивления, и расширением этого слоя под влиянием восходящего потока жидкости. Обе величины зависят от размера, формы и истинной плотности гранул, от температуры и скорости потока жидкости. Целью *гидравлических* испытаний является изучение зависимости этих величин от скорости потока воды через слой при одной или нескольких температурах.

Для выполнения указанных исследований [171] ионит определенного гранулометрического состава загружают в плексигласовую колонку 4 высотой 110 см и диаметром 5 см (рис. 13), в которой через каждые 10 см установлены пьезометрические датчики, соединенные между собой трехходовыми кранами 5. Эта система позволяет подключить любую пару датчиков к ртутному дифференциальному манометру 2, а при надобности отключить сс. Давление в системе регистрируют по манометру 3. Воду в колонку 4 подают через распределительную решетку из бака 1 насо-

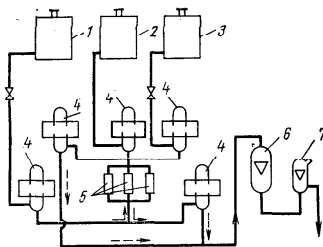


Рис. 12. Схема микроциклатора [168]:

1 — сосуд с  $H_2SO_4$ ; 2 — сосуд с водой; 3 — сосуд с  $NaOH$ ; 4 — электромагнитные вентили; 5 — колонки; 6 — регулятор расхода; 7 — регулятор уровня.

сом 8, измеряя ее скорость ротаметром 6 марки РС-3. Пройдя колонку, вода поступает обратно в бак 1. Чтобы предотвратить унос мелких зерен, в основание слоя ионита помещают сито с отверстиями соответствующего размера. Хотя усадка ионита заканчивается за 15 мин, падение давления регистрируют по прошествии 30 мин работы на установившемся режиме. Опыты начинают при возможно большей скорости фильтрации, а затем снижают ее. В случае необходимости подаваемую воду можно термостатировать с помощью теплообменника 7.

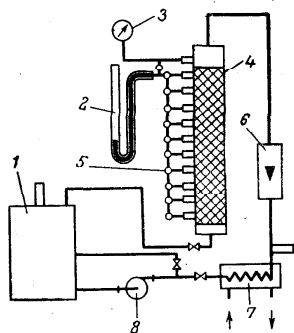


Рис. 13. Схема установки для гидравлических испытаний ионитов [171]:

1 — бак; 2 — манометр; 3 — манометр измерения общего давления в системе; 4 — колонка; 5 — трехходовой кран; 6 — ротаметр; 7 — подогреватель; 8 — насос.

Как показал опыт [126, с. 475; 171], падение давления, которое обычно пересчитывают на 1 м слоя, возрастает с увеличением высоты слоя и скорости фильтрации, но уменьшается с повышением температуры. Гидравлическое сопротивление широких фракций при одной и той же средней величине зерна выше, чем узких, что свидетельствует о необходимости сужения granulометрического состава промышленных ионитов.

Чтобы определить условия эксплуатации, при которых обеспечивается устранение потерь гранул на стадии промывки ионита, оценивают *расширение слоя* (в процентах). Измерения выполняют в обычной колонке, пропуская воду снизу вверх [126, с. 475—476].

### § 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОРОЗНОСТИ ИОНИТОВ

Плотность ионитов, нередко являющихся пористыми материалами, целесообразно характеризовать тремя величинами, определяемыми принципиально различными методами: насыпной, кажущейся и истинной плотностями.

*Насыпную плотность*, неудачно называемую многими авторами *насыпным весом*, определяют как общую массу  $1 \text{ см}^3$  ионита, включающего собственный объем полимера, объем пор внутри его гранул и свободный объем между ними.

Определение насыпной плотности *воздушно-сухих* ионитов, предусмотренное ГОСТ 10898—64, на наш взгляд, не имеет смысла, поскольку получаемая величина будет зависеть от влажности образца. Термостойкие иониты перед измерением целесообразно высушить, а нетермостойкие образцы исследовать при определенной влажности. Для выполнения определения 5 г подготовленного образца в определенной ионной форме вводят в калиброванный

мерный цилиндр емкостью 10 мл и постукивают его дном о деревянную крышку стола до достижения постоянного объема, который и отсчитывают. Деля массу навески на ее объем, вычисляют искомую насыпную плотность.

Для определения насыпной плотности ионитов в состоянии предельного набухания рекомендована сложная методика [126, с. 471]. Вместо нее можно применять следующий способ. Исследуемый ионит доводят до состояния предельного набухания (гл. III, § 1), отделяют от адгезионной жидкости центрифугированием (см. стр. 100) и сыпучий образец вводят в пробирку с делениями, взвешенную вместе с пробкой с точностью до  $\pm 0,01$  г (такую пробирку можно сделать из разбитой измерительной пипетки емкостью 5 мл, заплавив один из концов и прокалибровав деформированную часть). Пробирку быстро закрывают пробкой, взвешивают, а затем поступают так же, как и при определении насыпной плотности сухих ионитов.

*Кажущуюся плотность* определяют как общую массу 1 см<sup>3</sup> самих гранул ионита без учета объема межгранульных пространств. При определении этой величины, измеряемой лишь для макропористых ионитов, важно нацело заполнить измерительной жидкостью свободный объем между гранулами, не допуская ее вхождения в поры. Поэтому для заполнения приборов, предназначенных для измерения кажущейся плотности, применяют жидкость с высоким поверхностным натяжением — ртуть. При эксплуатации таких приборов не следует применять высокий вакуум [172], так как при этом возможно заполнение пор в гранулах, не говоря уже о том, что для перекачивания ртути достаточно небольшого разрежения. Из двух вариантов существующих методов измерения — весового [172] и объемного [173] — последний удобнее, проще и производительнее. Для измерений можно рекомендовать прибор, показанный на рис. 14. Резервуар 4 прибора заполняют очищенной ртутью из делительной воронки 5, для чего открывают зажим 7 на шланге, серповидный кран 8 и кран 3. Затем оба крана и зажим перекрывают, а трехходовой кран 2 ставят в такое положение, чтобы масляный насос, присоединенный к нему через колбу Бунзена, создавал разрежение в пространстве над ртутью. По достижении давления 150 мм рт. ст. левую часть прибора поворотом крана 2 при закрытом кране 1 соединяют с насосом, а кран 3 соединяют на короткое время с атмосферой и снова закрывают. Затем поворотом крана 8 осторожно закрывают левое колено прибора, в котором находится двустенная полая пробка 9 с внешним и внутренним шлифом и отверстием в верхней части для прохода воздуха. Во внутренний шлиф пробки 9 введен пришлифованный стаканчик 10 для исследуемого ионита, закрытый сверху пришлифованным керном 11, переходящим в капиллярную трубку с диаметром капилляра 1 мм; последняя скреплена с пробкой 9 при помощи пружин. Перед первым измерением кажущейся плотности нужно позаботиться о полном удалении газов,

растворенных в ртути. Поэтому ртуть 2—3 раза переводят из одного колена в другое, соответственно поворачивая краны 1—3, 8; жидкость свободно проходит через три отверстия диаметром 0,3—0,4 мм в нижней части стаканчика 10. Во избежание переброса ртути серповидный кран 8 перед изменением положения кранов 1—3 необходимо перекрывать. После такой подготовки делают холостой отсчет. Для этого откачивают (при закрытых

кранах 3 и 1) левое колено прибора, переводят туда ртуть (не открывая крана 3 на атмосферу), поворотом крана 1 впускают воздух и через 30 с осторожно открывают кран 8, опуская ртуть до верхней метки керна 11, и делают отсчет по микробюретке 6. Затем ртуть опускают до нижней метки керна 11 и снова делают отсчет.

Следующей стадией работы является определение суммарного объема катионита, включая его поры. С этой целью 0,3—0,5 г вещества, взвешенного с точностью до  $\pm 0,0002$  г, вводят в открытый стаканчик 10, ставят на место керн 11, пружины и пришлифованный кожух 12 и, соединив левое колено прибора с вакуумным насосом, откачивают воздух при открытом кране 1, который постепенно закрывают: при быстром откачивании возможен выброс ча-

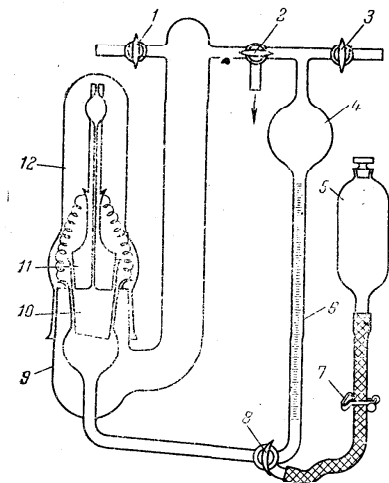


Рис. 14. Прибор для определения кажущейся плотности макропористых ионитов [173]:

1—3, 8 — краны; 4 — резервуар; 5 — воронка; 6 — микробюретка; 7 — зажим; 9 — пробка; 10 — стаканчик; 11 — керн; 12 — кожух.

сти пробы. После того как установится постоянное давление, продолжают откачивание еще 1 мин, а затем осторожно заполняют ртутью левую часть прибора, включая расширение керна 11. Во время заполнения капиллярной части пробки целесообразно осторожно постукивать по кожуху 12 в районе нахождения пробы (которая иногда всплывает), чтобы облегчить вхождение жидкости в межгранульные пространства. Через 30 с разрежение снимают, выдерживают катионит под установленным максимально возможным давлением ртути 10 мин, создавая этим гарантию заполнения всех пустот, кроме пор ионита. Затем делают описанным способом два отсчета по микробюретке 6, стремясь к тому, чтобы давление воздуха в правом колене прибора при выполнении измерения приближалось к атмосферному. Чтобы проверить

правильность полученных результатов, кран 3 после второго отсчета открывают и констатируют неизменность положения мениска ртуты в бюретке 6. Если же проверка покажет изменение отсчета более чем на 0,002 мл, измерения повторяют. По разности каждого отсчета при измерении объема пробы и соответствующего холостого отсчета и массе навески вычисляют величину кажущейся плотности  $d_{\text{каж}}$ .

Для характеристики точности и воспроизводимости метода ниже приведены данные параллельных определений кажущейся плотности нескольких образцов макропористых фосфорнокислых катионитов типа КФП [173]:

Число вариантов . . . . .	5	5	6	6
Среднее арифметическое . . . . .	1,200	1,078	0,643	0,917
Стандартное отклонение . . . . .	0,0062	0,0252	0,0110	0,0173
Относительное стандартное отклонение . . . . .	0,0052	0,0234	0,0171	0,0189

Как видно из приведенных данных, описанный метод обеспечивает достаточную точность определения кажущейся плотности. Для сравнения укажем, что определения кажущейся плотности весовым методом воспроизводятся в пределах  $\pm 3\%$ .

Истинную плотность ионита определяют как массу 1 см<sup>3</sup> плотного материала без учета пустот между гранулами и внутри них. С наибольшей точностью значения истинной плотности можно получить пикнометрическим методом.

Определение истинной плотности сухого ионита начинают с его обезвоживания (см. гл. II, § 5). В сухой взвешенный и прокалбированный пикнометр вводят 0,5—1 г подготовленной смолы, взвешивают на аналитических весах, заливают наполовину пикнометрической жидкостью, которая не сольватирует ионит, например октаном, изоктаном или деканом (но не толуолом, в котором возможно набухание образцов!), и вакуумируют в экскаторе, защищенном от влаги воздуха, до прекращения выделения пузырьков газа. Затем содержимое пикнометра доливают почти до метки той же жидкостью, помещают на 30 мин в термостат при температуре  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , с помощью капилляра доводят уровень жидкости до точного совпадения с меткой, вытирают наружные стенки сосуда досуха и снова взвешивают его на аналитических весах. Независимыми измерениями осуществляют калибровку пикнометра по той же жидкости. Плотность сухого ионита  $d_c$  вычисляют по уравнению:

$$d_c = md_{\text{ж}} / (m + m_1 - m_2) \quad (74)$$

$m$  — масса ионита, г;  $m_1$  — масса пикнометра, заполненного пикнометрической жидкостью (плотность жидкости  $d_{\text{ж}}$ , г/см<sup>3</sup>), г;  $m_2$  — масса пикнометра с жидкостью и ионитом, г.

Надежность результатов определения в основном зависит от тщательности высушивания ионита и калибровки пикнометра.

Уравнение (74) и вышеприведенную последовательность операций можно использовать для определения плотности смолы в

состоянии предельного набухания, но в качестве пикнометрической жидкости в этом случае, конечно, надо применять воду или другую сольватирующую жидкость, в среде которой изучаются свойства данного образца.

Наиболее трудной стадией определения истинной плотности сольватированных ионитов всеми известными методами является удаление сольватирующей жидкости с поверхности зерен. Эту операцию осуществляют промакиванием ионита с адгезионной влагой между листами фильтровальной бумаги (см., например, ГОСТ 10.898.3—74), отсасыванием через воронку с платиновым ситом или центрифугированием [174]. По воспроизводимости результатов определения коэффициентов влагоемкости после удаления адгезионной жидкости указанными способами они практически не уступают друг другу, но первые два дают сильно заниженные результаты.

Для получения сопоставимых результатов при работе на различных центрифугах режим их вращения надо описывать не числом оборотов в 1 мин, а в единицах  $g$ , кратных силе земного притяжения. Если известен радиус вращения, т. е. расстояние от дна пробирки, в которую помещают образец ионита, до оси вращения, то *относительную центробежную* силу нетрудно найти для любого числа оборотов с помощью номограммы, приведенной в монографии [126, с. 181].

Центрифугируемую смолу переносят в стеклянную или полиэтиленовую пробирку с тонкими отверстиями в донной части или же с фильтром из пористого материала, а в некоторых случаях — с металлическим ситом. Чтобы устранить испарение жидкости, обусловливающей набухание ионита, пробирку сверху прикрывают колпачком или резиновой пробкой с небольшим отверстием для выравнивания давления в системе (его иногда делают в стенке пробирки). Пробирку со смолой вводят в центрифужную пробирку или гнездо центрифуги, заливая на дно этих наружных сосудов небольшое количество воды или другой сольватирующей жидкости. Испаряющаяся жидкость предотвращает высыхание ионита. Типичные приспособления для центрифугирования смолы представлены на рис. 15. Наиболее простой и удобной в изготовлении и эксплуатации представляется система, изображенная на рис. 15 в.

Условия центрифугирования варьировали в работах различных авторов в широких пределах: относительная центробежная сила — от 225 до 3000  $g$ , время — от 2 до 40 мин, температура — от 10 до 25 °C, количество загружаемой смолы — от десятых долей грамма до 9,5 г. Слишком большие навески недопустимы из-за увеличения трудностей удаления адгезионной жидкости, слишком малые — из-за повышения опасности потерь на испарение. При очень малой скорости вращения отделение жидкости длится долго, а это вызывает опасность перегрева рабочего пространства центрифуги и частичного высушивания ионита. Применяя центрифугу



ги с водяным охлаждением, можно значительно уменьшить эту опасность. Но в любом случае скорость вращения не должна превышать 3000g, так как при этом могут быть потери жидкости за счет ее выжимания из пространственной сетки ионита, которые поведут к большим ошибкам определения истинной плотности.

Исключить эти ошибки полностью вряд ли возможно, так как при любых условиях центрифугирования на поверхности гранул, по-видимому, задерживается некоторое остаточное количество воды, влияющее на точность определения всех величин, рассчитываемых по результатам взвешивания отцентрифугированной смо-

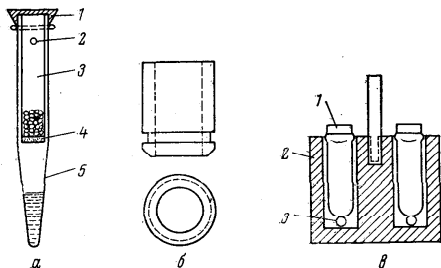


Рис. 15. Типы приспособлений для центрифугирования ионитов:

*а* — центрифужная пробирка [72]: 1 — резиновая пробка; 2 — отверстие; 3 — ампула с ионитом; 4 — фильтр из пористого стекла; 5 — корпус пробирки;  
*б* — полиэтиленовый стаканчик [138];  
*в* — ячейка для центрифугирования: 1 — полиэтиленовые пробирки с отверстиями в дне; 2 — корпус ячейки; 3 — стеклянные вкладыши.

лы. Это количество различные авторы оценивали по привесу шариков из стекла [175, 176] или поверхностно сульфированного полистирола [169] после их обработки водой и центрифугирования, по величине сорбции соляной кислоты ионитом с высоким содержанием кросс-агента [72], по количеству красителей, удерживаемых гранулами ионита из растворов [175]. Наиболее надежными являются методы, основанные на измерении привеса стеклянных шариков и поглощения красителей, которые приводят к результатам, согласующимся между собой. Количество воды, удерживаемое 1 г стеклянных шариков при относительной центробежной силе 425, 750, 1500 и 3000g, составляет соответственно 17,4; 16,1; 11,8 и 7,0 мг. Следовательно, увеличение скорости вращения центрифуги до разумных пределов может быть путем уменьшения количества остаточной адгезионной жидкости [176]. Парриш [175] с успехом применил для этой цели промывку ионита перед центрифугированием водой с добавлением 0,2% неионного поверхностно-активного вещества Тергитола NP-40 с молекулярной массой 1000, в результате чего количество удерживаемой воды уменьшалось до 2—6 мг на 1 г вещества.

Из анализа опубликованных результатов вытекают следующие оптимальные условия центрифугирования: навеска ионита — 0,5—1 г; относительная центробежная сила — 1500—3000g; время центрифугирования полимеризационных ионитов с гранулами размером 0,5; 0,25 и 0,10 мм — соответственно 10; 20 и 30 мин и для смеси фракций поликонденсационных ионитов с гранулами неправильной формы — 30 мин. По окончании заданного времени центрифугирования слой ионита быстро перемешивают встряхиванием и часть его вводят во взвешенный и прокалбированный по воде пикнометр, а затем определяют истинную плотность гидратированного ионита, руководствуясь описанием на стр. 99. Интересно отметить, что при пикнометрическом определении истинной плотности сульфокатионита в натриевой форме с использованием бензола или толуола были получены на несколько сотых меньшие значения определяемой величины, чем при измерении в водной среде. [177]. Как показано в результате статистической обработки, стандартное отклонение определения истинной плотности сухих макропористых фосфорнокислых катионитов в серии из 6 измерений составляет 0,012 [178].

Другие методы определения истинной плотности ионитов в сухом или сольватированном состоянии, уступающие пикнометрическому по точности, здесь рассматриваться не будут. Укажем лишь, что один из разработанных методов основан на определении массы и измерении объема слоя ионита (с известной порозностью) и воды в калиброванной пробирке [179], второй — на измерении плотности смеси органических жидкостей такого состава, при котором ионит находится во взвешенном состоянии [180], третий — на непосредственном измерении объема определенной навески испытуемой пробы [70]. Последний из названных методов очень удобен для серийных измерений, но относительная погрешность определения может достигать 3—4%.

По результатам определения истинной плотности, при необходимости, можно рассчитать соответствующие значения удельных объемов (см. гл. I, § 6). По значениям истинной  $d_{\text{ист}}$  и насыпной  $d_{\text{нас}}$  плотности ионита в одном и том же состоянии (т. е. в гидратированном или в сухом) можно вычислить порозность  $\varepsilon$  слоя, представляющую собой отношение суммарного объема всех межгранульных пространств в данном слое к его общему объему (см. стр. 17):

$$\varepsilon = V_{\text{св}}/V_{\text{каж}} \quad (75)$$

причем для микропористых ионитов

$$\varepsilon = 1 - (d_{\text{нас}}/d_{\text{ист}}) \quad (76)$$

Для расчета порозности слоя макропористых ионитов вместо истинной плотности в уравнение (76) подставляют кажущуюся плотность. Порозность слоя строго сферических гранул полимеризационных ионитов не зависит от среднего размера частиц, но

возрастает с значением степени сшивания [12, с. 177]. Соответствующие данные для катионита Дауэкс 50 и анионита Дауэкс 1 приведены в табл. 13.

Таблица 13. Порозность слоя ионитов с различной степенью сшивания [12]

Марка ионита	Степень сшивания	$\varepsilon = \frac{V_{св}}{V_{каж}}$	Стандартное отклонение
Дауэкс 50	2	0,304	0,010
	4	0,327	0,017
	8	0,379	0,010
	16	0,395	0,016
Дауэкс 1	2	0,351	0,022
	4	0,350	0,012
	8	0,390	0,015
	10	0,396	0,024

Свободный объем ионитовых колонок экспериментально определяют следующими способами.

1. Измерением объема жидкости, заполняющей межгранульное пространство данного слоя, которую сливают (или выдавливают) из колонки в мерный цилиндр. При необходимости этот экспресс-метод позволяет найти свободный объем слоя ионита, но точность получаемых результатов невелика из-за погрешностей за счет адгезионной воды, удерживаемой гранулами.

2. По количеству электролита  $Q$ , удерживаемому в равновесных условиях слоем ионита объемом  $V$  при различных концентрациях растворов электролита  $c$  с экстраполяцией зависимости  $Q/cV = f(c)$  на  $c=0$  с целью введения поправок на доннановское поглощение (см. гл. I, § 3) [181]. Этот метод значительно точнее предыдущего: среднее квадратичное отклонение результатов измерения порозности ионитов, состоявших только из сферических гранул, при  $c$  от 0,38 до 0,41 составляло 0,012. Однако этот метод сопряжен с большими затратами времени на выполнение определений.

3. Фиксацией объема до проскока необменивающихся органических веществ [12, с. 176] или растворенных электролитов, содержащих ион одинаковый [12, с. 177] или разный [182] с обмениваемым противоионом. Некоторые методы этой группы дают сумму объема межгранульных пространств и мертвого объема колонки. Ниже рассматриваемый метод Ломброзо [182] позволяет дифференцировать эти величины и потому рассчитан на определение свободного объема как колонки в целом, так и слоя ионита. Определения проводят на приборе, изображенном на рис. 16. Слой ионита в Н-форме высотой  $h$  и объемом  $V_{каж}$  помещают на стеклянный фильтр 5 в колонку 4, снабженную резервуаром для фильтруемой жидкости 3, краном 6 и трубкой с ротаметром 7, предназначенным для контроля скорости подачи жидкости в пределах от 5 до

20 объемов на 1 объем ионита в 1 ч. Резервуар 3 закрыт пробкой с двумя кранами 1 и 2, один из которых служит для подачи жидкости, другой — для сообщения дополнительного давления газа. Воду, сначала находившуюся в резервуаре 3, после заполнения колонки (см. с. 79) сливают до уровня  $h_1$  и резервуар заполняют

0,1 н. раствором NaCl, который пропускают с заданной скоростью до появления кислой реакции в фильтрате.

Как оказалось, объем  $V_t$ , фиксируемый до этого момента, в исследуемых пределах не зависел от скорости фильтрации; он равен сумме мертвого объема части колонки ниже фильтра  $5 V_m$  и объема межгранульных пространств слоя ионита  $V_{св}$ . Чтобы найти величину  $V_{св}$  и необходимый для последующего расчета порозности кажущийся объем слоя ионита  $V_{каж}$ , прибор опорожняют и тщательно заполняют водой до уровня  $h$ , насаивая затем толуол. Приоткрывая краны 1 и 6 и осторожно подавая воздух, сливают воду вплоть до достижения толуолом фильтра 5, измеряя при этом ее объем, который равен  $V_{каж}$ . Воду же, оставшуюся в приборе, сливают в мерный цилиндр и измеряют ее объем, равный  $V_m$ . Разность между  $V_t$  и  $V_m$ , равную  $V_{св}$ , делят на величину  $V_{каж}$  и этим находят искомую порозность слоя ионита.

К сожалению, данных для статистической оценки метода в работе [182] не имеется, но он не может быть очень точным, так как не учитывает размывания фронта в реальной колонке.

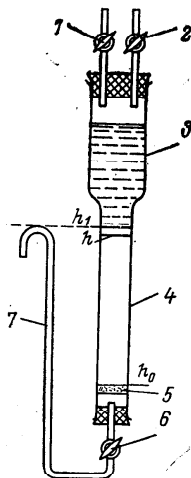


Рис. 16. Прибор для определения свободного объема ионита [182]:

1, 2, 6 — краны; 3 — резервуар; 4 — колонка; 5 — стеклянный фильтр; 7 — трубка с ротаметром

#### § 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ИОНИТОВ

Гетерогенность ионитов обычно характеризуют пористостью, суммарной поверхностью и проницаемостью.

Суммарный объем пор  $V_{\Pi}$  (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) рассчитывают по значениям кажущейся и истинной плотностей:

$$V_{\Pi} = (1/d_{\text{каж}}) - (1/d_{\text{ист}}) \quad (77)$$

На практике часто пористость выражают в процентах:

$$V'_{\Pi} = [1 - (d_{\text{каж}}/d_{\text{ист}})] \cdot 100 \quad (78)$$

Для расчета пористости по этим уравнениям пользуются значениями  $d_{\text{ист}}$  и  $d_{\text{каж}}$ , найденными вышеописанными методами.

Другая группа методов определения общей пористости основана на заполнении пор веществами, не изменяющими их структуру. Наиболее простое экспериментальное решение дает вариант этого метода, основанный на заполнении пор органическими растворителями. Авторы первых работ не ставили перед собой задачу разработать метод определения общей пористости [84, 175], а произвольно выбирали растворители и некритически переносили на отделение ионитов от адгезионной жидкости те режимы центрифугирования, которые были разработаны для водных сред (см. § 3 этой главы).

Как было доказано, обычно применяемые скорости центрифугирования (1000—2000 *g*) нельзя использовать для отделения адгезионно удерживаемых жидкостей с малой вязкостью (*n*-гептан, изооктан) и высокой летучестью, так как они частично удаляются и из пор. Более вязкие и менее летучие жидкости (например, *n*-декан), прочнее удерживаемые в порах сорбента, можно отделять от ионитов при общепринятых скоростях центрифугирования. В соответствии с этими наблюдениями для определения общей пористости предлагается следующая методика. Помещают 200—300 мг смолы, предварительно обезвоженной при 120 °С в течение 8 ч, в сухие пробирки и заливают растворителями, в которых пробой с реактивом Фишера вода не обнаруживается. Через 2 ч поры ионитов нацело заполняются жидкостью, и тогда пробы количественно переносят в сухие взвешенные полиэтиленовые центрифужные пробирки, закрывают их крышками и центрифугируют в случае *n*-гептана и изооктана — 1 мин при 150 *g*, в случае *n*-декана — 5 мин при 1200 *g*. Затем пробирки взвешивают, делят привес на плотность соответствующей жидкости при температуре эксперимента и на исходную навеску сухого вещества, рассчитывая таким образом общую пористость (в см<sup>3</sup>/г).

Результаты определения пористости ряда катионитов по поглощению органических растворителей (прямой метод) и по плотности ионитов (косвенный метод) приведены в табл. 14.

Таблица 14. Результаты определения общей пористости катионитов прямым и косвенным методами

Марка ионита	Содержание дивинилбензола, %	Относительное количество индифферентного растворителя при синтезе сополимера, в. ч.	Общая пористость (в см <sup>3</sup> /г) по данным определения			
			сорбции органических жидкостей			кажущейся и истинной плотности
			<i>n</i> -декана	изооктана	<i>n</i> -гептана	
КУ-23	20	1,0	0,770	0,775	0,775	0,773
КФ-11	5	0,6	0,133	0,137	0,134	0,131
КФП	5	0,6	0,023	0,022	0,023	0,023
КФП	16	0,8	0,648	0,643	0,650	0,645
КФП	20	0,8	0,740	0,738	0,746	0,739

Как видно из приведенных данных, сопоставляемые методы даже при использовании разных растворителей дают хорошо совпадающие результаты. При этом следует отметить, что прямой метод позволяет исследовать одновременно большое число проб и, кроме того, используемые жидкости мало токсичны. Метод пригоден также и для других типов ионитов.

Гораздо сложнее определение общей пористости методом ртутной порометрии, но надо отметить, что этот метод позволяет сделать расчет распределения пор по радиусам. Он нашел применение для исследования сухих и гидратировавшихся ионитов. Метод основан на зависимости эффективного радиуса пор  $r_{\text{эфф}}$  от внешнего давления  $P$ , необходимого для того, чтобы ртуть, не смачивающая ионит, заполнила поры. Эта зависимость выражается уравнением:

$$P = -2\sigma \cos \theta / r_{\text{эфф}} \quad (79)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение ртути;  $\cos \theta$  — косинус краевого угла смачивания ( $\theta$  может принимать значения от  $112$  до  $150^\circ$ ).

В соответствии с уравнением (79) необходимое давление резко возрастает с уменьшением радиуса пор. Например, по расчету для заполнения пор со средним радиусом  $100$  нм необходимо давление  $75 \cdot 10^5$  Па, а с радиусом  $1,5$  нм — более  $45 \cdot 10^7$  Па.

Давление  $P$  измеряют на поромерах П-3М и П-5М, сложная конструкция которых подробно описана в учебном пособии [183] и здесь рассматриваться не будет.

Хотя метод ртутной порометрии дает ценную информацию о пористых ионитах, к нему нужно относиться с осторожностью, учитывая возможность изменения краевого угла смачивания под влиянием неконтролируемых загрязнений ртути и искажения пористой структуры исследуемого образца.

Метод *электронной микроскопии* представляет особую ценность, так как позволяет оценить не только размер пор сухих и гидратированных ионитов, но и их конфигурацию. Мы ограничимся рассмотрением принципа метода. Суть его заключается в измерении размеров кристаллических агрегатов, образующихся в порах. Микровключения получают либо полимеризацией органических соединений, например 2-оксиэтилметакрилата [184], либо образованием свободных металлов из комплексных противоионов, например платины из  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  [185]. По окончании процесса делают тонкие срезы с помощью ультрамикротомы, помещают их на поверхность дистиллированной воды, обрабатывают хлороформом и наносят на медную сетку с микроперфорацией. Снимки делают на электронном микроскопе при увеличении в  $1000$  раз. Таким способом можно оценить поры размером  $1$ — $3$  нм и выше. Как показали авторы работы [186], анионит АВ-17П имеет макропоры диаметром  $100$ — $5000$  нм вытянутой формы; длина пор превышает их диаметр в  $15$ — $30$  раз. Конечно, эти данные получены в предположении, что образующиеся включения не изменяют размеров пор.

Наиболее разностороннюю информацию о гетерогенности ионитов дает определение суммарной поверхности. Для ее измерения исследуют физическую адсорбцию газов или паров, которую оценивают по уменьшению объема адсорбата или по привесу ионита. В качестве адсорбата чаще всего используют азот. Измерения ведут при температуре жидкого азота. В этих условиях процесс адсорбции описывается уравнением БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера):

$$P/a(P_0 - P) = 1/xC + (C - 1) \cdot (P/P_0)/xC \quad (80)$$

где  $P$  — давление, при котором измеряют количество адсорбированного газа, мм рт. ст.;  $a$  — количество адсорбированного газа, г или см<sup>3</sup>;  $P_0$  — давление насыщенных паров адсорбата, мм рт. ст.;  $x$  — искомая емкость монослоя адсорбата, г или см<sup>3</sup> на 1 г сорбента;  $C$  — константа, равная  $\exp \Delta E$ , где  $\Delta E$  — разность между теплотой адсорбции азота на сорбенте при  $-196^\circ\text{C}$  и теплотой его конденсации.

Зависимость  $P/a(P_0 - P) = f(P/P_0)$  выражается прямой линией. Область построения графика должна охватывать интервал относительных давлений  $P/P_0$  от 0,05 до 0,35 [187, с. 59]. Этого значения достаточно для заполнения монослоя даже на неоднородных поверхностях, но в то же время оно мало для заметной полимолекулярной адсорбции и тем более для капиллярной конденсации. Величину  $x$  можно найти из соотношений [159, с. 73]:

$$\lg \alpha = (C - 1)/xC; \quad b = 1/xC; \quad x = 1/(\lg \alpha + b)$$

Удельную поверхность ионитов вычисляют по количеству поглощенного азота.

Для объемного метода

$$s_{уд} = (V_m N_A A_m / 22\,400\text{г}) \cdot 10^{-18} = 4,36 V_m / g \quad (81)$$

Для весового метода

$$s_{уд} = (M_m N_A A_m / 28\text{г}) \cdot 10^{-18} = 348,5 M_m / g \quad (82)$$

где  $V_m$  и  $M_m$  — соответственно объем и масса поглощенного азота, мл или г;  $N_A$  — число Авогадро;  $A_m$  — элементарная площадка, занимаемая молекулой адсорбата\*, которая по данным Эммета [187, с. 61] равна  $0,162 \text{ нм}^2$ ,  $g$  — навеска ионита, г.

Упрощенные варианты экспериментального определения и расчета величины  $x$ , используемые большинством авторов, не требуют снятия многих точек изотерм адсорбции и построения графика зависимости  $P/a(P_0 - P) = f(P/P_0)$ , а обходятся 1—2 экспериментальными точками, лежащими в области БЭТ.

В практике подобных исследований широкое распространение получил упрощенный прибор Соминского — Ходакова [188], изготавливаемый в лабораториях. Прибор выполнен из стекла и смон-

\* Истинная площадь зависит от природы сорбента.

тирован на деревянном или металлическом каркасе (рис. 17). Для подготовки прибора к работе промывают чистым бензином или другим растворителем шлифы кювет и кранов, высушивают их и наносят тонким слоем вакуумную смазку. Ртутный манометр заполняют очищенной ртутью, а дифференциальный — маслом Д-1 или ВМ-4. Затем присоединяют прибор к форвакуумному насосу, а лампу 9 к электронному вакуумметру типа ВИТ-1 или ВТ-1 (или манометру Мак-Леода), включают насос и проверяют прибор на герметичность с помощью трансформатора Тесла. Манометры соединяют между собой и с вакуумной линией кранами 4 и 5; прибор оставляют для тренировки, после чего вакуум снимают.

Затем к крану 1 присоединяют резиновую трубку, конец которой опускают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Для вытеснения воздуха из колбы 6 и коммуникаций открывают краны 7, 10, 1 и 3 и включают насос. После этого кран 10 закрывают и выпускают

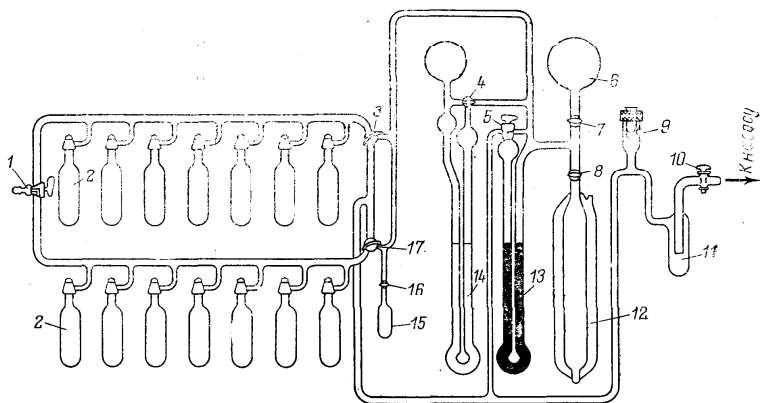


Рис. 17. Прибор для измерения поверхности ионитов методом низкотемпературной адсорбции азота [188]:

1, 3—5, 7, 8, 10, 16, 17 — краны; 2 — кюветы; 6 — колба с запасом адсорбата; 9 — манометрическая электронная лампа; 11 — предохранительная склянка; 12 — калиброванная колба; 13 — ртутный манометр; 14 — масляный манометр; 15 — ампула с активным углем.

азот в колбу 6 до выравнивания давления с атмосферным. Чтобы измерить необходимые адсорбционные объемы кювет, систему вакуумируют при открытых кранах 8 и 10, потом кран 10 перекрывают, а кран 7 открывают, впуская азот в колбу 12. При открытом кране 8 измеряют давление  $P_1$  в системе, затем краны 7 и 8 закрывают и откачивают избыток азота из системы.

Другие краны ставят в такое положение, чтобы азот при вновь открытом кране 8 распространился только в измеряемый адсорбционный объем; остальные кюветы отключают от системы (к которой они присоединены с помощью шлифов специальной конст-



рукции) поворотом вокруг своей оси. Установившееся давление  $P_2$  измеряют по манометру 13 и вычисляют искомый объем  $V_i$  по закону Бойля—Мариотта:

$$V_i = (P_1/P_2) V \quad (83)$$

где  $V$  — емкость калиброванной колбы 12.

Повторяя описанные операции, измеряют емкость всех рабочих кювет. Затем калибруют дифференциальный манометр 14 по ртутному 13. Для этого изменяют давление в приборе в рабочем диапазоне от 50 до 250 мм рт. ст. и находят соотношения разности показаний манометра 13 и соответствующей разности показаний манометра 14. Среднее значение этого отношения, найденное по результатам нескольких измерений, служит пересчетным коэффициентом от масла к ртути  $L$  [см. уравнение (86)].

Поскольку действие прибора основано на измерении уменьшения давления в системе, происходящем при контакте сорбента с азотом, в расчетах надо учитывать, что уменьшение давления вызывается также охлаждением адсорбата в кювете при  $-196^\circ\text{C}$ . Поправку находят в условиях вакуума для каждой рабочей кюветы. Их по очереди соединяют с манометрами, находящимися в рабочем положении (другие кюветы при этом, естественно, заблокированы), и, открывая кран 8, снимают показания манометра 14. Погружают каждую кювету в жидкий азот на одинаковую глубину (лучше всего до середины высоты шейки) и после того, как уровни в манометре 14 установятся, по показаниям манометров 13 и 14 рассчитывают поправку:

$$K_i = \Delta P_i / P_i \quad (84)$$

где  $\Delta P_i$  — изменение давления по шкале манометра 14, мм масл. ст.,  $P_i$  — давление азота в системе по манометру 13, мм рт. ст.

Измерения проводят несколько раз и находят среднее значение поправочного коэффициента.

Если навеска сорбента занимает значительную долю объема кюветы, поправочный коэффициент находят аналогично, но в кюветы помещают различные навески битого стекла (10—30 г).

Для измерения поверхности сорбента в кюветы вводят такие навески ионитов (взятые на аналитических весах), суммарная поверхность которых составляет 5—100 м<sup>2</sup>. Кюветы помещают в соответствующие гнезда на вакуумных линиях, создают вакуум, прибегая к нагреву для ускоренного удаления окклюдированных газов с поверхности проб. Для этой цели удобно использовать систему цилиндрических электропечей, закрепленных на деревянной или металлической основе. По достижении остаточного давления порядка  $10^{-2}$  мм рт. ст., контролируемого по вакуумметру, отключают насос и электрообогрев, оставляют систему под вакуумом на 4 ч. Затем все рабочие кюветы соединяют с измерительной системой и

впускают азот из колбы 6 до тех пор, пока не установится давление 150—200 мм рт. ст. Блокируя все кюветы, кроме одной, и сняв показание манометра 14, погружают ее в жидкий азот на ту же глубину, что и при определении поправки, а после установления постоянного давления записывают показания манометров 13 и 14.

Удельную поверхность сорбента вычисляют по уравнениям:

$$s_{уд_i} = A_i (\Delta P_i - K_i P_i) / a_i g_i \quad (85)$$

$$A_i = 4,4 V_i L / [1 + (t/273)] 760 \quad (86)$$

где  $A_i$  — постоянная для данной емкости системы, комнатной температуры ( $t$ ) и атмосферного давления;  $\Delta P_i$  — изменение давления по манометру 14, мм масл. ст.;  $P_i$  — давление азота в системе по манометру 13, мм рт. ст.;  $g_i$  — навеска пробы, г;  $a_i = a/x$  определяется по заранее рассчитанному графику из уравнения (80), принимая для  $C$  значение 240.

Результаты такого расчета, выполненного [188] для ряда сорбентов при равновесном давлении азота 150—250 мм рт. ст., совпадали с экспериментом в пределах  $\pm 5\%$ .

Следует особо отметить, что значение  $C$  зависит от температуры охлаждения; например, при  $-183^\circ\text{C}$  (температура жидкого кислорода) оно снижается до 110. Это надо иметь в виду, так как технический жидкий азот всегда содержит примесь кислорода. Для учета поправки на уменьшение поглощения адсорбата с повышением температуры кипения технического азота в приборе предусмотрена ампула 15 с активированным углем. Ампулу 15 вакуумируют и строят график зависимости уменьшения давления в системе, измеряемого с помощью манометра 14 ( $\Delta P$ ), от равновесного давления азота при изменении температуры активированного угля от комнатной до

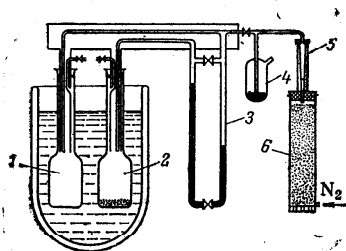


Рис. 18. Схема установки для экспресс-определения поверхности ионов [187]:

1 — сравнительный сосуд; 2 — измерительный сосуд; 3 — дифференциальный манометр; 4 — регулятор давления; 5 — расходомер; 6 — осушительная трубка, заполненная силикагелем с индикатором на влажность.

$-196^\circ\text{C}$  (для построения такого графика необходим чистый жидкий азот). При работе с техническим азотом необходимо измерить  $\Delta P_1$  при соответствующем равновесном давлении азота и сравнить его с  $\Delta P$ . При существенной разнице между этими величинами значение удельной поверхности, вычисленное по уравнению (85), надо умножить на отношение  $\Delta P / \Delta P_1$ .

Прибор рассчитан на измерение поверхностей от 0,3 до 1000  $\text{м}^2/\text{г}$  с точностью измерения в среднем  $\pm 5\%$ .

В экспресс-методе оценки удельной поверхности образцов в интервале 0,2—1000  $\text{м}^2/\text{г}$  используют [189] ареометр, принципиальная схема которого изображена на рис. 18. Все коммуникации этой

установки сделаны из капиллярных трубок, что обеспечивает уменьшение мертвого объема системы. Для выполнения определения навеску ионита с общей поверхностью 7—50 м<sup>2</sup>, взвешенную с точностью до  $\pm 0,0002$  г, помещают в измерительный сосуд 2, плоское дно которого обеспечивает равномерное распределение образца. Этот сосуд и сравнительный сосуд 1 имеют равные емкости (около 100 см<sup>3</sup>); при необходимости измерения поверхности многих навесок пользуются несколькими сосудами 2.

Сосуды присоединяют к установке. Для удаления следов влаги и других примесей с поверхности образцов их вакуумируют с одновременным подогревом в течение получаса. После этого снимают вакуум и обогрев, охлаждают до комнатной температуры и пропускают сухой азот со скоростью 100 пузырьков в 1 мин, заполняя сосуды газом при атмосферном давлении. Затем их охлаждают в сосуде Дьюара шириной 9,5 и высотой 28 см до температуры жидкого азота. В этих условиях азот в сосуде 2 сорбируется ионитом, что вызывает изменение показаний дифференциального манометра. В условиях эксперимента  $P/P_0 = 0,25$ , т. е. лежит в области БЭТ, поэтому для расчета удельной поверхности достаточно одного измерения. При необходимости снятия ряда точек изотермы работают при разных давлениях заполнения, контролируя их по манометру, присоединяемому вместе с насосом к выходному вентилю одного из сосудов. По данным работы [190], равновесие устанавливается за 30 с.

Расчет ведут по формуле:

$$s_{\text{уд}} = A\Delta P/g \quad (87)$$

где  $A$  — постоянный фактор, который для заводских приборов этого типа (изготавливаемых, например, фирмой «Штроляйн») отсчитывают по прилагаемой к ним номограмме, а для лабораторных приборов определяют экспериментально;  $\Delta P$  — разность давлений по дифференциальному манометру, мм рт. ст.;  $g$  — навеска пробы, г.

Результаты измерения на приборе воспроизводятся в пределах  $\pm 1\%$ . Для серийных измерений можно воспользоваться прибором, описанным в ГОСТ 10898.5—74.

Весовые методы измерения адсорбции азота при  $-196^\circ\text{C}$  здесь рассматриваться не будут, так как они получили значительно меньшее распространение ввиду сложности и высокой стоимости оборудования. Между тем, стоит указать на неоспоримые преимущества этих методов по сравнению с объемными: меньшую кумулятивную ошибку; исключение ошибок, обусловленных адсорбцией на стенках коммуникаций приборов; отсутствие влияния мертвого объема на измерения; использование автоматической регистрации.

Теперь перейдем к обсуждению возможности применения адсорбции для определения пористости. Для этого используют всю изотерму в пределах  $P/P_0$  от 0,05 до 1,00. В принципе, можно пользоваться как адсорбционной, так и десорбционной ветвями изотерм.

Изотермы адсорбции, как и соответствующие кривые для сорбции паров воды (см. стр. 57), имеют S-образную форму в координатах  $P/(P_0 - P) = f(P/P_0)$ .

Для определения средних радиусов пор работают в области капиллярной конденсации, отвечающей третьему участку изотермы. Радиус капилляра пор  $r_k$  рассчитывают по уравнению Кельвина [58, с. 28]:

$$r_k = 0,434 \cdot 2\sigma X / RT \lg(P/P_0) \quad (88)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости;  $X$  — объем жидкости в капилляре.

В ряде случаев суммарный объем пор  $V_0$  рассчитывают по уравнению Дубинина—Радушкевича [191]:

$$\lg a = \lg(V_0/V) - 0,434B [\lg(P_0/P)]^2 \quad (89)$$

где  $a$  — количество поглощенного пара, ммоль/г;  $V$  — объем 1 ммоль сорбата;  $B$  — константа.

Значение  $V_0$  находят по длине отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой  $\lg a = f(P_0/P)^2$ .

Для крупнопористых сорбентов по уравнению (89) можно рассчитать суммарный объем пор при  $P/P_0 = 1$ :

$$V_0 = aV$$

Авторы некоторых работ применяют уравнения БЭТ и Дубинина—Радушкевича для описания гетерогенности ионитов, используя в качестве сорбатов вещества, взаимодействующие либо с матрицей смолы (бензол, четыреххлористый углерод, спирт), либо с активными группами (вода, метанол). Использование уравнений, полученных для чисто физической адсорбции, в таких случаях неоправдано и это снижает ценность проведенных исследований. Следует добавить, что в монографии [192, с. 449] показана непригодность бензола и четыреххлористого углерода даже для ряда неорганических углеродных сорбентов, где сорбция является чисто физической.

При наличии данных по ртутной порометрии (см. выше) и значения удельной поверхности  $s_{уд}$  можно оценить *средний радиус пор*:

$$r_{cp} = 2P \cdot 10^4 / s_{уд} \quad (90)$$

Типичным проявлением гетерогенности строения ионитов является частичная проницаемость по отношению к некоторым ионам определенного размера. Под *проницаемостью* понимают возможность проникновения вещества в гелевую фазу смолы. Она определяется (см. гл. I, §1) химическим строением ионита, состоянием его сольватации, природой сорбата и растворителя. Считается [58, с. 158], что проницаемость является мерой взаимодействия ионита со средой и определяется количеством поглощенного вещества в условиях опыта.

Проницаемость оценивают методом сорбции органических ионов красителей [193], четвертичных аммониевых оснований [194]

и антибиотиков [58, с. 159] с различающимися размерами. В частности, Гертнер с сотр. [193] применил очищенные органические красители, размеры молекул которых (в нм) указаны ниже в скобках после названия использованных веществ: метиленовый голубой (1,25), кристаллический фиолетовый (1,50), виктория голубой

Таблица 15. Относительная емкость поглощения ионов некоторых красителей катионитом Вофатит KPS-200 с различной степенью сшивания [193]

Краситель	Размер катионов красителей, нм	Емкость поглощения (в %) от полной обменной емкости катионита со степенью сшивания		
		3%	8%	16%
Метиленовый голубой	1,25	100	100	83
Кристаллический фиолетовый	1,50	100	75	60
Виктория голубой	1,75	70	55	43
Спиртовый голубой	2,00	45	33	26

(1,75), спиртовый голубой (2,00) для исследования катионитов и оранжево-желтый (1,5), кристаллический понсо (1,7), бриллиантовый зеленый (2,5), чикаго голубой (3,0) для исследования анионитов. Для исследования 0,35 г воздушно-сухих катионитов в К-форме и анионитов в Cl-форме вводят в колонки длиной 5 и диаметром

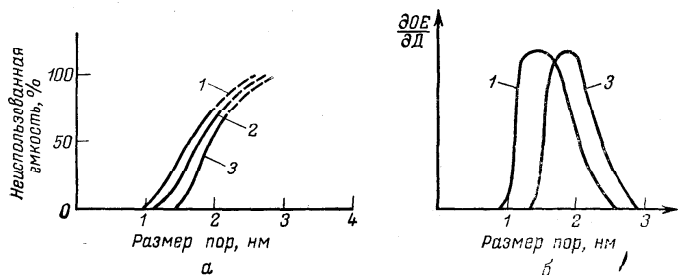


Рис. 19. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор для Вофатита KPS-200 со степенью сшивания [193]: 3% (3), 8% (2) и 16% (1).

0,9 см. Через ионит пропускают 0,5%-ные растворы (водно-спиртовые — 3:2) красителей со скоростью 1,25 мл/ч, собирают фильтраты в мерные колбы, аликвотные части анализируют, определяя концентрацию ионов  $K^+$  на пламенном фотометре, а хлора — потенциометрическим титрованием раствором нитрата серебра. Из найденных концентраций отдельных фракций рассчитывают

емкость насыщения смолы по данному красителю по уравнению Фогелера, аналогичному уравнению Лэнгмюра:

$$Y = Sc/(c + f) \quad (91)$$

где  $Y$  — количество сорбированного иона красителя;  $S$  — емкость насыщения;  $c$  — концентрация красителя во внешнем растворе;  $f$  — константа.

Результаты серии измерений сорбции нескольких красителей катионитом Вофатит KPS-200 представлены в табл. 15.

Каждое значение в табл. 15 указывает величину относительной емкости поглощения с учетом пор, диаметр которых равен или больше диаметра катионов сорбата. Разность между 100% и этими значениями отвечает неиспользованной емкости, приходящейся на поры, диаметр которых варьирует от 0 до диаметра катиона красителей. По этим величинам строят интегральную кривую распределения (рис. 19а), а по ней — дифференциальную кривую (рис. 19б). Как видно из рис. 19б, максимум дифференциальной кривой с повышением степени сшивания смещается в сторону меньших пор. Для анионитов метод не дает четкой картины.

Кроме того, гетерогенность ионитов была исследована методами ядерного магнитного резонанса [195], малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [196], микротвердости [197] и определения точки замерзания раствора, иммобилизованного ионитом [196]. Специальное рассмотрение этих методов не входит в задачу настоящей книги.

# ГЛАВА IV

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЬВАТАЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНИТОВ

### § 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОЛЬВАТИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ИОНИТАХ

Одним из главных методов определения содержания сольватирующих растворителей является измерение потери массы ионита при его высушивании, контролируемом взвешиванием образцов в бюксах на аналитических весах. Режим сушки должен обеспечить полное удаление определяемого растворителя без химических изменений самого исследуемого образца. Высококипящие растворители нужно удалять из ионитов при нагревании в вакуум-сушильном шкафу или в приборе, изображенном на рис. 9, а для выбора режима сушки с целью определения содержания воды в термостойких образцах можно руководствоваться рекомендациями, данными на стр. 88.

Для определения влажности нетермостойких анионитов в ОН-форме можно воспользоваться косвенным методом [126, с. 481], основанным на переводе навески образца в устойчивую солевую форму с помощью раствора поваренной соли, титровании образовавшейся щелочи и определении массы смолы после ее промывания и высушивания. Для анализа 1—2 г воздушно-сухого сильноосновного анионита в ОН-форме помещают в воронку с пористым фильтром № 3, обрабатывают десятью порциями 1%-ного раствора NaCl объемом по 15 мл каждая, собирая все фильтраты в мерную колбу емкостью 250 мл. Из последней порции фильтрата делают капельную пробу на реакцию с фенолфталеином, и если она окажется щелочной, то промывание смолы раствором NaCl продолжают. По достижении нейтральной реакции в последней порции фильтрата содержимое колбы доводят до 250 мл водой и титруют аликвотную часть (50 мл) 0,1 н. раствором соляной или серной кислоты по метиловому оранжевому.

Полученную смолу в Cl-форме промывают деионизованной водой до отрицательной реакции на ионы Cl<sup>-</sup>, центрифугируют, переносят в 1—2 взвешенных бюкса и сушат в воздушном термостате при 110 °С до постоянной массы (см. гл. II, § 5). Влажность анионита  $W$  (в %) в ОН-форме вычисляют по формуле:

$$W = 100 - [m - 0,0185VN \cdot (250/50)] \cdot 100/a = 100 [1 - (m - 0,0925VN)/a] \quad (92)$$

где  $m$  — масса сухой смолы в Cl-форме;  $V$  и  $N$  — соответственно объем и нормальность титранта, выраженные в мл и экв/л;  $a$  — навеска исходного образца.

Коэффициент 0,0185 соответствует изменению массы 1 мг-экв смолы при переходе из ОН- в Cl-форму.

Аналогичный принцип был использован для определения остаточной влажности Н-катионита КУ-2, высушенного до постоянной массы при 110 °С [198]. Н-катионит переводили в более термостойкую К-форму, которую последовательно сушили до постоянной массы в высоком вакууме ( $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.) при 150; 200 и 220 °С, рассчитывая по массе образца в каждом случае соответствующую массу катионита в Н-форме. По данным такого расчета каждый эквивалент сульфогрупп катионита, высушенного при 110 °С, удерживает около 0,4 моль воды. Можно допустить, что при исследовании других ионитов некоторая наиболее прочно связанная часть воды также не поддается определению.

Как видно из табл. 12, последние порции воды, связанные прочно, даже при нагревании в вакууме ионит отдает очень медленно, и это обуславливает большую продолжительность определения влажности методом сушки. Впрочем, его можно сократить до 3—5 ч сушки при 120 °С, если экспериментатор может удовольствоваться приближенным результатом.

Значительно быстрее влажность можно определить экстракционным методом [199], основанным на извлечении воды из навески ионита с помощью диметилформамида с последующим определением состава экстракта по показателю преломления. Для выполнения определения к 2 г исследуемого ионита, взвешенного в бюксе, добавляют 5 мл диметилформамида, закрывают крышкой, периодически перемешивают в течение 15 мин, затем измеряют показатель преломления на рефрактометре типа Аббе при 20 °С. Если для экстракции был использован чистый диметилформамид, то его содержание в экстракте находят с помощью калибровочной табл. 16.

Таблица 16. Показатели преломления смесей ДМФА — вода [199]

ДМФА, % (масс.)	$n_D^{20}$	ДМФА, % (масс.)	$n_D^{20}$	ДМФА, % (масс.)	$n_D^{20}$
50	1,3890	76	1,4160	90	1,4260
55	1,3945	78	1,4180	92	1,4270
60	1,4000	80	1,4205	94	1,4280
65	1,4060	82	1,4215	96	1,4290
70	1,4120	84	1,4225	98	1,4310
73	1,4135	86	1,4240	99	1,4320
75	1,4155	88	1,4250	100	1,4330

По найденному содержанию ДМФА в экстракте рассчитывают влажности ионита  $W$  (в %) по формуле:

$$W = \frac{[(100/x) - 1] \cdot 0,945V}{m} \cdot 100 \quad (93)$$

где  $x$  — содержание ДМФА в экстракте, %;  $V$  — объем ДМФА, взятый для экстракции; мл;  $m$  — навеска ионита, г.



Для анализа ионитов можно применять и влажный ДМФА, но в этом случае предварительно определяют его плотность  $d$  и показатель преломления, а по табл. 16 находят содержание ДМФА  $x_1$  в используемом экстрагенте. Если содержание ДМФА в экстракте составит  $x_2$ , то искомая влажность ионита

$$W = \frac{[(x_1/x_2) - 1] dV \cdot 100}{m} \quad (94)$$

Относительная погрешность анализа при содержании влаги 5% составляет 3%, при влажности 50%—0, причем полученные результаты для ряда катионитов и анионитов хорошо совпадают с найденными по методу сушки. Анализ длится около 20 мин.

Содержание сольватирующей жидкости, поглощенной ионитами из смешанных растворителей, определяют на основе совместного применения методов экстракции и сушки. В таких случаях [200] берут две навески по 1 г каждая и одну из них высушивают до постоянной массы в условиях, обеспечивающих практически полное удаление всех поглощенных растворителей, определяя по потере массы их суммарное содержание в образце. Вторую навеску обрабатывают при перемешивании в течение 15—120 мин 50 мл холодной или горячей воды (если органические компоненты смеси хорошо растворимы в воде) или другого растворителя (если органические компоненты нерастворимы в воде), а затем анализируют экстракт рефрактометрическим, полярографическим, хроматографическим или иным методом. По данным анализа находят содержание экстрагированного органического растворителя, которое вычитают из суммарной потери массы, чтобы найти количество воды в той же навеске ионита.

При изучении сорбции растворителей из многокомпонентных смесей, содержащих воду, последнюю в отсутствие мешающих примесей удобнее всего определять непосредственным титрованием ионита реактивом Фишера, а органические компоненты экстрагировать и анализировать химическими или инструментальными методами.

Аппаратура для выполнения титрований реактивом Фишера, сконструированная с учетом его высокой чувствительности к воде, описана в многочисленных доступных пособиях по количественному анализу и здесь рассматриваться не будет. Однако следует подчеркнуть, что даже при наличии эффективной защиты реактива от влаги воздуха необходимо периодически контролировать его титр, применяя в качестве стандарта средний тартрат натрия, который после высушивания в течение 3 ч при 150 °С содержит  $15,66 \pm 0,05\%$  воды. Анализ осуществляют методами прямого [154] или обратного [201] титрования с индикацией конечной точки визуальным или инструментальным методом. При наличии достаточно надежной изоляции титруемого образца ионита от влаги воздуха изменение окраски в конце титрования воспринимается легко, а реагент, в всяком случае при высоком содержании воды в ионите (30—40%),

быстро вступает в реакцию. При соблюдении указанных условий хорошие результаты дает следующая методика.

В сухую коническую колбу емкостью 125 мл вводят 10 мл метанола, закрывают колбу шлифом, через который опускают кончик бюретки титровального прибора с реактивом Фишера. Перемешивая жидкость в колбе магнитной мешалкой, вводят титрант до появления вишнево-красной окраски, исчезающей в течение 60 с. Затем в колбу быстро добавляют навеску исследуемой смолы, содержащей до 150 мг воды, и снова титруют до появления той же окраски. Таким же способом определяют титр реактива, вводя в 10 мл предварительно оттитрованного метанола до 1 г тартрата натрия. По данным многих авторов, методы титрования по Фишеру и сушки при исследовании катионитов и анионитов дают совпадающие результаты. Однако согласно [202] наиболее прочно связанная вода катионита Дауэкс 50W×8 не вступает во взаимодействие с титрантом. На достижение устойчивой окраски при исследовании Дауэкс 50W×8, по свидетельству авторов работы [202], требовалось до 2 ч, по нашим наблюдениям на аналогичном катионите КУ-2 в Н-форме в состоянии предельного набухания для этого достаточно 10—15 мин.

Метод Фишера, как и другие методы, рассмотренные в настоящем параграфе, можно использовать для определения *коэффициента влагоемкости* ионитов только после отделения адгезионно удерживаемой воды центрифугированием в соответствии с рекомендациями, данными на стр. 102. Определение *коэффициентов сольватации* другими растворителями после приведения ионита в состояние предельного набухания и центрифугирования целесообразно завершать измерением потери массы в процессе сушки. При поглощении полярных органических растворителей равновесие устанавливается в течение 1 ч, но в случае слабо сольватирующих растворителей это время значительно больше. Если вязкость растворителя значительно ниже, чем у воды, то относительную центробежную силу нужно устанавливать в пределах 275—300 g при продолжительности центрифугирования 10 мин [84]. Для более вязких веществ можно ориентироваться на условия центрифугирования, рекомендованные на стр. 102, стремясь к тому, чтобы не было потерь сольватирующей жидкости вследствие испарения.

Учитывая трудности полного удаления адгезионной жидкости с поверхности гранул ионитов, многие исследователи пытались определить коэффициенты влагоемкости и сольватации, минуя стадию центрифугирования. Однако методы, разработанные на основе этой идеи, оказались менее пригодными для серийных исследований как ионитов, так и неионных сополимеров [203]. Ограничиваясь здесь кратким рассмотрением подобных методов, укажем, что их можно разделить на три группы.

К первой группе относятся методы, основанные на измерении изменения массы образца за счет поглощения сольватирующего растворителя. В пьезометрическом варианте (подробности см.

ниже) снимают изотерму поглощения ионитом сольватирующего растворителя при различных значениях относительной влажности, затем экстраполируют величину сорбции на  $P/P_0=1$  [204]. Некоторые авторы считают этот метод весьма надежным [174], другие же сомневаются в достоверности экстраполяции [205], ссылаясь на большую крутизну подъема изотермы в области высоких значений относительной влажности. В другом варианте методов этой группы отпадает необходимость в экстраполяции. Солдатов [206] рекомендует брать навеску исследуемого ионита в сосуде из материала с низкой теплопроводностью (тефлон, полиэтилен), чтобы избежать конденсации паров при последующем выдерживании образца в эксикаторе с водой. Пробы периодически взвешивают, а по достижении состояния равновесия переносят в бюксы и определяют потерю массы при 120 °С. На установление равновесия в эксикаторе расходуется до 60 суток. Значительно быстрее может привести к цели определение коэффициента сольватации в приборе Догадкина [207], в котором образец, взвешиваемый на пружинных весах типа Мак-Бена, непосредственно контактирует с парами растворителя, обычно поддерживаемого при температуре кипения. Прибор был использован для измерения набухания полиэтилена, структурированного серой, но он может быть применен для определения коэффициентов сольватации ионитов при повышенных температурах.

Ко второй группе относится седиментационно-гравиметрический метод [205], в котором определение коэффициента влагоемкости основано на измерении радиуса зерен гидратированного ионита по скорости их оседания, а также массы образца под водой и в сухом состоянии. Хотя этот метод превосходит по точности вышеуказанные весовые методы, он довольно сложен и потому не пригоден для серийных измерений.

К третьей группе относятся методы, в которых о коэффициентах влагоемкости или сольватации судят по изменению концентрации раствора или объема растворителя вследствие его поглощения исследуемым ионитом. В ряде работ [208, 209] для определения содержания воды в ионитах (не только в состоянии предельного набухания) использован индикаторный метод Думанского, основанный на утрате связанной водой растворяющей способности, присущей свободному растворителю. Образец исследуемого ионита помещают в раствор индикатора, обычно оптически активного вещества, например сахарозы или метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозида, определяя изменение его концентрации поляриметрическим или иным методом после установления сорбционного равновесия. Хотя, по данным некоторых авторов [209], индикаторный метод и центрифугирование с последующей сушкой дают значения коэффициента влагоемкости, совпадающие в пределах  $\pm 2\%$ , еще нет окончательной ясности в вопросе о том, вся ли вода, сорбированная ионитом, утрачивает свою растворяющую способность или же только та ее часть, которая формирует гидратные оболочки. Конюшко [208]

имеет в виду лишь воду гидратных оболочек ионов и полярных групп, основывая на этом предположении определение чисел гидратации противоионов и их радиусов. Однако накопленный материал еще недостаточен, чтобы высказать окончательное суждение по затронутому вопросу.

Для определения коэффициентов влагоемкости по изменению объема сольватирующей жидкости вследствие ее поглощения ионом предложен ряд приборов [210—212].

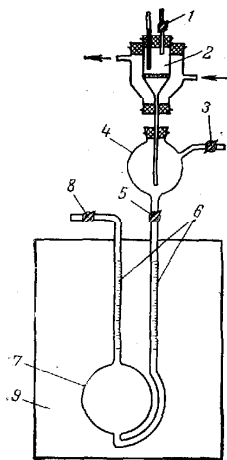


Рис. 20. Схема прибора для изучения набухания ионитов [212]:

1, 3, 5, 8 — краны; 2 — воронка; 4 — приемник; 6 — шкалы; 7 — резервуар; 9 — термостат.

Конструкция наиболее интересного из них [212], рассчитанного на выполнение измерений при различных температурах, представлена на рис. 20. Работу начинают с измерения по шкалам 6 уровня воды в нижней термостатированной части прибора с резервуаром 7. Затем в воронку 2 с пористым дном, которая также термостатирована, помещают навеску ионита, ставят на место пробку и при закрытом кране 3 нагнетают воду из резервуара 7, покрывая ею образец. Затем краны 1, 5, 8 закрывают, выдерживают ионит с водой до установления равновесия. После этого краны 1, 5, 8 открывают и спускают воду в нижнюю часть прибора. Воду, оставшуюся между гранулами ионита и на фильтре, отсасывают в приемник 4 водоструйным насосом, присоединенным к крану 3, при закрытом кране 5. Затем открывают кран 5, воду сливают в нижнюю часть прибора и измеряют ее уровень по шкалам 6. По уменьшению объема с учетом плотности воды при температуре опыта рассчитывают коэффициент влагоемкости в традиционном выражении.

Следует отметить, что расчет относительной набухаемости, нередко выполняемый исследователями по результатам таких измерений, является неправомерным, так как аддитивность объемов при набухании обычно не соблюдается.

Данных по определению коэффициента влагоемкости этими методами по сравнению с центрифугированием и последующей сушкой в литературе не имеется, но можно предположить, что они в большой степени искажены ошибками за счет адгезионной воды, остающейся на гранулах ионита.

## § 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАБУХАЕМОСТИ ИОНИТОВ

Существующие методы измерения набухаемости делятся на две группы. К первой группе относятся методы, основанные на измерении изменений объема определенного количества сухого ионита

или диаметра его гранул в результате поглощения сольватирующего растворителя до состояния предельного набухания. Быстрый, но приближенный метод определения относительной набухаемости оформляется так же, как и метод измерения насыпной плотности (см. гл. III, § 3). Учитывая особенности осмотической устойчивости ионитов, лучше сначала довести исследуемый образец до состояния предельного набухания, отмерить калиброванным мерным цилиндром 6—8 мл набухшего полимера, количественно перенести его на воронку Бюхнера с фильтром, отсосать воду, подсушить, а затем высушить в термостате при 120 °C в течение 2—3 ч и измерить объем сухого ионита тем же способом. По найденным значениям объемов сухого и гидратированного ионита, которые подставляют в уравнение (49), вычисляют искомую относительную набухаемость.

При необходимости можно измерить приращение истинного объема при набухании (а не кажущегося, как в описанной методике). Для этого набухший ионит освобождают от адгезионной воды центрифугированием. Затем определенную навеску вещества вводят в бюретку емкостью 5—10 мл с водой или в калиброванную пробирку и по увеличению объема жидкости находят истинный объем гидратированного ионита. После измерения пробу количественно переносят в бюкс, удаляя избыток воды шприцем и фильтровальной бумагой, сушат 2—3 ч при 120 °C и измеряют истинный объем высушенного ионита, пользуясь бюреткой с изооктаном.

Методы определения изменений диаметра зерен при набухании ионита основаны на применении визуальной фотографии или микрофотографии (см. гл. III, § 1). В одном из вариантов метода предлагается [73] измерить под микроскопом 10—15 зерен во влажном состоянии, затем высушить их до постоянной массы при 100 °C в течение 120 ч (или в условиях, указанных на стр. 88), снова измерить и по полученным данным рассчитать для каждого зерна коэффициент набухания как отношение найденных диаметров, взятых в третью степень, а затем найти среднее. По точности этот метод превосходит измерение объемов смол в калиброванных емкостях. Микрофотографические измерения удобно выполнять согласно описанию в гл. III, § 1, причем кювету легко приспособить для изучения кинетики набухания ионитов. Полная схема установки, сконструированной для этой цели, приведена в работе [165].

Для измерений набухаемости при повышенных температурах используют микроскопы, оборудованные обогреваемым столиком Кофлера, термостатируемым в пределах  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  [213]. Исследуемый образец помещают между предметным (26×26 мм) и покровным (20×20 мм) стеклами на расстоянии 6 мм от одной из сторон последнего. Эту систему покрывают шлифованной стеклянной крышкой диаметром 54 мм и высотой 4 мм, в центре которой имеется отверстие диаметром 5 мм. После измерения размера или фотографирования образца в отверстие стеклянной крышки шпри-

цем вводят 0,15 мл сольватирующего растворителя, который помещают как можно ближе к иониту. Затем отверстие крышки закрывают стеклом размером  $10 \times 10$  мм и периодически проводят измерение или фотографирование.

Вторая группа методов основана на измерении значений истинных плотностей ионита в сухом и гидратированном состоянии, по которым вычисляют соответствующие удельные объемы, а также коэффициенты влагоемкости. По полученным данным рассчитывают любую функцию, необходимую для характеристики набухания, пользуясь уравнениями (46) — (50). Самым прецизионным методом определения плотности является пикнометрический, но в большинстве случаев его нецелесообразно использовать при измерениях набухаемости, к количественной характеристике которой не предъявляются требования высокой точности.

Для серийных измерений удобен метод определения на приборе, изображенном на рис. 21 [70]. Прибор представляет собой колбу емкостью 50—100 мл с калиброванной трубкой (цена деления 0,02 мл) и боковым отводом для введения пикнометрической жидкости и смолы. Отвод закрыт притертой пробкой с капилляром, имеющим расширение у основания. Колбу сначала заполняют пикнометрической жидкостью и наклоняют в такое положение, чтобы мениск достиг метки, имеющейся на середине капилляра. Отверстие стеклянной пробки зажимают пальцем, прибор ставят в вертикальное положение и измеряют объем пикнометрической жидкости по калиброванной трубке. Затем через отвод



Рис. 21. Прибор для определения набухаемости и плотности ионитов [70].

вводят в колбу навеску ионита, снова наклоняют прибор до того же положения мениска в капилляре и, как в первом случае, измеряют объем. Разность двух отсчетов соответствует объему навески ионита, по которому можно вычислить истинную плотность образца.

Серийные измерения относительной набухаемости можно проводить следующим способом. Берут две навески гидратированного ионита, освобожденного от адгезионной воды центрифугированием, и по одной — определяют истинную плотность в приборе, по другой — измеряют коэффициент влагоемкости. Третью навеску ионита, обезвоженного при  $120^\circ\text{C}$ , используют для определения плотности в изооктане или декане. При этом способе без разгрузки прибора можно сделать множество параллельных измерений, что вполне компенсирует расход времени на взвешивание.

Выполненные измерения позволяют получить все основные характеристики ионита: истинную плотность, коэффициент влагоемкости и относительную набухаемость, которую вычисляют по урав-

нению (50). Стандартное отклонение определения набухаемости катионита КУ-2 описанным способом составляет 0,066. Набухаемость катионитов этого типа в водородной форме можно найти упрощенным путем, пользуясь линейной зависимостью этой величины от коэффициента влагоемкости [70]:

$$S_{\text{отн}} = 96 (1,42K_{\text{вл}} - 0,04) \quad (95)$$

Так, относительная набухаемость образцов катионита КУ-2 со значениями коэффициента влагоемкости 1,05, 1,35 и 2,98, вычисленная по уравнению (95), составляет соответственно 139, 180 и 403% и в пределах ошибок определения согласуется с экспериментальными данными (135, 182 и 407%).

В качестве интересного эксперимента следует указать на опыт исследования набухаемости ионитов гистографическим методом [214, 215], но надо отметить, что полученные с его помощью данные недостаточно хорошо согласуются с пикнометрическими измерениями.

### § 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНИТОВ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Одним из наиболее распространенных и важных методов исследования механизма взаимодействия растворителей с ионообменными полиэлектролитами является метод снятия изотерм сорбции паров (см. гл. I, § 6), иногда называемых изопиестами. Это название связано с *изопиестическим методом*, которым широко пользуются для снятия изотерм сорбции путем выдерживания исследуемых образцов в изолированном сосуде той или иной конструкции до установления равновесия с парами воды над растворами с  $a_w = P/P_0 = \text{const}$  (см. стр. 57) при постоянной температуре. В качестве жидкостей, создающих постоянное давление паров воды, применяют насыщенные растворы солей\*, а также растворы серной кислоты различных концентраций.

Критерием установившегося равновесия является постоянство массы образца. Обычно измерения заканчивают, когда привес пробы в течение суток становится меньше 1 мг. Время установления равновесия изменяется в пределах от нескольких часов до 6—8 недель, в зависимости от конструкции используемой аппаратуры, массы и толщины ионита, его природы. По данным Бойда, впервые применившего изопиестический метод для исследования ионитов [69], при выполнении опытов в вакууме с применением прибора, в котором обеспечивается механическое перемешивание паров [24, 69], равновесие паров с ионитами с 6—8% ДВБ достигается за 4 ч. Установление равновесия ионитов с 0,5% ДВБ длится до 1 недели; особенно медленно оно достигается при очень малых или

\* Например, можно использовать растворы следующих солей, расположенных в порядке возрастания  $a_w$  (которые приведены в скобках после формул): LiCl (0,111); MgCl<sub>2</sub> (0,333); K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,428); NaBr (0,577); KBr (0,807); KNO<sub>3</sub> (0,925) и K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,980) — при 25 °C.

больших значениях активности воды. Без перемешивания газовой фазы и без вакуумирования равновесие паров с ионитами средней степени сшивания достигается за 6—8 дней [89]. По мнению авторов работы [94], расход времени на снятие изопиесты значительно сокращается благодаря следующим мерам: а) проведению измерений в вакууме или ускорению транспорта молекул пара перемешиванием; б) применению сосудов из материалов с высокой теплопроводностью; в) использованию небольшой навески образца.

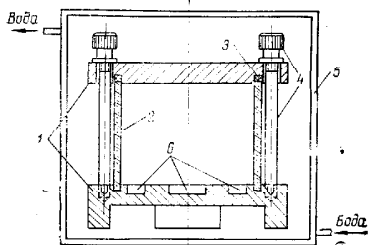


Рис. 22. Прибор для изопиестических измерений [216]:

1 — металлические диски; 2 — цилиндр из плексигласа; 3 — резиновая прокладка; 4 — шпилька и гайка; 5 — термостатирующая смесь; 6 — гнезда для бюксов.

с известным давлением паров и помещаемый в большой водяной термостат, в котором поддерживается температура с точностью до  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . В ряде случаев применяются сложные и дорогостоящие конструкции типа вышеупомянутого прибора Бойда.

Очень прост в эксплуатации и изготовлении прибор Кустовой и Горшкова [216], изображенный на рис. 22. Он представляет собой герметичный сосуд, ограниченный сверху и снизу дюралюминиевыми дисками 1, высокая теплопроводность которых способствует быстрому выравниванию температуры в приборе. Его боковые стенки образуют полый цилиндр из плексигласа диаметром 25 см, высотой 10 см. Нижний диск с гнездами для размещения 10 бюксов диаметром 2,5 см для образцов и одного большого бюкса диаметром 5 см для водного раствора с известным давлением пара приклеен к цилиндру из плексигласа эпоксидной смолой. Верхний диск герметично прижимается к нему посредством шпилек и гаек через эластичную прокладку. Нижний диск снабжен ножками. Четыре таких прибора одновременно помещают в закрытую емкость из плексигласа, через которую непрерывно циркулирует вода, подаваемая ультратермостатом. Это позволяет получить сразу 4 точки изотермы сорбции, помещая в приборы растворы с различным значением давления пара.

Однако авторы работы [216] высказывают сомнение в эффективности перечисленных мер, ссылаясь на роль внутренней диффузии паров в зерна ионита как лимитирующей стадии. Правомочность этой точки зрения, еще не подтвержденной экспериментальными данными, нуждается в тщательной проверке.

Стремясь ускорить изопиестические измерения и повысить их точность, исследователи создали много конструкций приборов, обычно называемых гигростатами, климостатами или изопиэксикаторами. В простейшем случае это может быть обычный эксикатор, заполненный раствором



В каждый прибор в открытых бюксах помещают до десяти навесок обезвоженного ионита, выдерживая их над растворами серной кислоты (концентрацию которых определяют титрованием) в течение 10—12 ч. Затем пробы взвешивают и заливают свежие порции стандартного раствора или же тщательно перемешивают прежние для устранения различия в концентрации между нижними и верхними слоями. Пробы снова помещают в приборы и продолжают опыт, пока флуктуации массы образца в последовательных измерениях не снизятся до 0,5%. Чтобы предотвратить конденсацию паров на внутренних стенках прибора во время извлечения проб, его ставят на подставку, поднимая над водой только крышку.

Результаты опытов, полученные в виде зависимости сорбции воды в молях в расчете на 1 экв активных групп ионита от активности паров воды, для катионита Дауэкс 50W×8 хорошо совпадают с ранее опубликованными данными, полученными на приборах другой конструкции. Преимуществом описанного метода является возможность одновременного измерения нескольких точек изотерм сорбции, недостатком — необходимость многократного извлечения проб из прибора для взвешивания.

Этот недостаток устранен в климостате [94, рис. 3], в котором предусмотрены взвешивание проб без их извлечения из прибора с помощью специально сконструированных весов, перемешивание раствора, обеспечивающего необходимое давление пара, с помощью магнитной мешалки и циркуляция пара, осуществляемая насосом. Однако прибор сложнее в изготовлении по сравнению с описанным выше и не рассчитан на одновременное снятие нескольких точек изотерм сорбции.

Авторы работ [94, 97] снимали изотермы сорбции паров ионитами, применяя для наблюдения за изменением массы образцов весы типа весов Мак-Бена. В тигростат, действующий на этом принципе [94, рис. 1 в], помещали 100—300 мг ионита на стеклянную чашку, которую подвешивали на кварцевую пружину, по деформации последней (оценивавшейся катетометром) удавалось регистрировать изменения массы 0,4 мг. Необходимое давление пара воды создавалось здесь с помощью растворов серной кислоты, а в работе [97] — введением водяного пара в прибор, вакуумированный до остаточного давления  $10^{-4}$  мм рт. ст. Методика впуска водяного пара и подробное описание схемы прибора для изучения сорбции с помощью весов Мак-Бена приведены в работе [217]. Данные, полученные на весах Мак-Бена и эксикаторным методом, хорошо совпадали, но эти методы несравнимы по расходу времени. Учитывая низкую производительность, а также сложность аппаратуры для изучения сорбции с применением весов Мак-Бена, этот метод можно рекомендовать лишь для специальных целей, например для исследования малых образцов или небольших сорбционных эффектов, но для обычных серийных измерений удобнее пользоваться эксикаторными методами.

Хотя по изотермам сорбции можно рассчитать теплоту сольватации ионита и другие термодинамические функции (см. стр. 53), непосредственные калориметрические измерения дают значительно более точные представления об этих величинах. Тем не менее исследователи использовали прямые калориметрические измерения сравнительно редко [90, 99, 218].

Измерения выполняют или в обычных калориметрах, заполненных водой [90], или же с использованием в качестве теплопередающей жидкости дифенилметана, имеющего фазовый переход при 24,48 °С. В последнем случае измерения выполняют на калориметре Бунзена, оценивая тепловой эффект процесса при указанной температуре по количеству дифенилметана, перешедшему из одной фазы в другую, которое можно определить дилатометрическим методом.

В устройстве использованных калориметрических установок имеется много нюансов, которые здесь рассмотреть невозможно. Накопленный опыт исследования термохимических свойств ионитов и специфика ионитов наиболее полно учтены в конструкции калориметрической установки, предложенной Боголюбовым и его соавторами (рис. 23) [219]. На этой установке можно проводить измерения в изотермических и адиабатических условиях с чувствительностью 0,0005 °С, которая достигается благодаря применению термистора ММТ-1 для определения тепловых эффектов. Все это дает возможность проводить измерения с точностью 0,5—1% даже в области небольших количеств тепла.

Установка (рис. 23) состоит из калориметра с измерительным термистором 3 и термисторов 4, 5, играющих роль датчиков для автоматической адиабатизации условий опыта, позволяющей поддерживать равенство температур внутри калориметра и в оболочке в пределах 0,01—0,02 °С. Температуру измеряют по термистору 3, прокалброванному по термометру Бекмана; его сопротивление измеряют мостом МО-62, диапазон которого расширен с помощью нулевого гальванометра с растянутой шкалой. Элементы установки 6—8 Г и потенциометр с делителем напряжения служат для определения теплового числа калориметра. Тепло вводят обогревом манганиновой проволоки с сопротивлением 20 Ом, которая намотана бифилярно на наружную стенку внутреннего калориметрического стакана 4 (см. рис. 25). Силовые и измерительные выводы этой проволоки, как и термисторов, проходят через трубки калориметра (см. рис. 25).

Устройство для адиабатизации Е в деталях изображено на рис. 24. Оно состоит из мостовой схемы с компенсационным устройством 1, позволяющим выравнивать перед началом опыта сопротивление термисторов-датчиков 5 (см. рис. 25). Последние введены в плечи мостовой схемы, снабженной зеркальным гальванометром, световой сигнал которого в случае разбаланса моста попадает на одно из фотосопротивлений ФСК-1 системы блока-реле 2 (см. рис. 24). При срабатывании этих сопротивлений включается

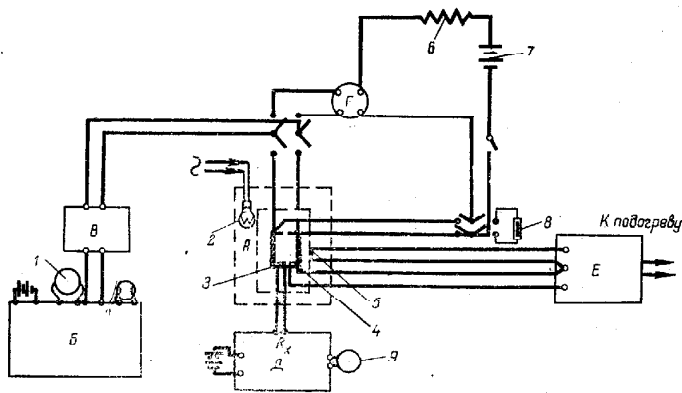


Рис. 23. Принципиальная схема калориметрической установки [219]:

А — калориметрический стакан; Б — потенциометр УПЛ-60; В — делитель напряжения ДН-1; Г — образцовое сопротивление; Д — мост МО-62; Е — устройство для адиабатизации. 1, 9 — зеркальные нуль-гальванометры; 2 — нагреватель термостата; 3—5 — термисторы ММТ-1; б — реостат; 7 — аккумулятор СТН-128; 8 — балластное сопротивление.

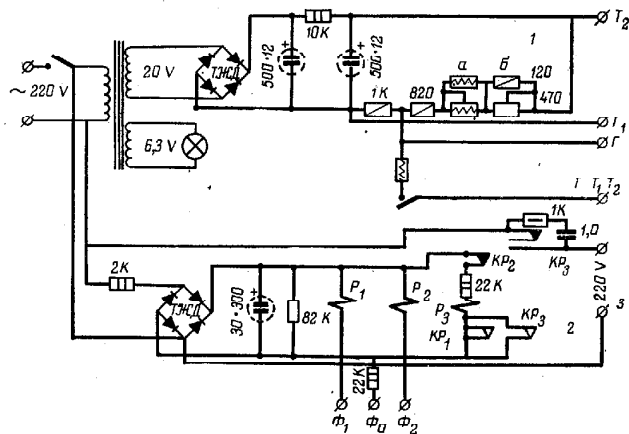


Рис. 24. Схема устройства для автоматической адиабатизации [219]:

1 — мост с компенсатором (а — точная регулировка, б — грубая регулировка); 2 — блок-реле с фотосопротивлениями; 3 — подогреватель;  $\Phi_0, \Phi_1, \Phi_2$  — фотосопротивления ФКС-1; Г — зажимы гальванометра;  $T_1, T_2$  — термисторы.

или выключается лампочка-нагреватель термостата 14, осуществляющая регулируемый обогрев, который задают перед опытом с помощью реостата.

Тепловой процесс проходит в изолированном от внешней среды медном калориметрическом стакане 4 (рис. 25) емкостью 50 мл, который подвешен на капроновых нитях к пробке 11 в сосуде Дьюара. Последний помещают в герметично закрытый крышкой

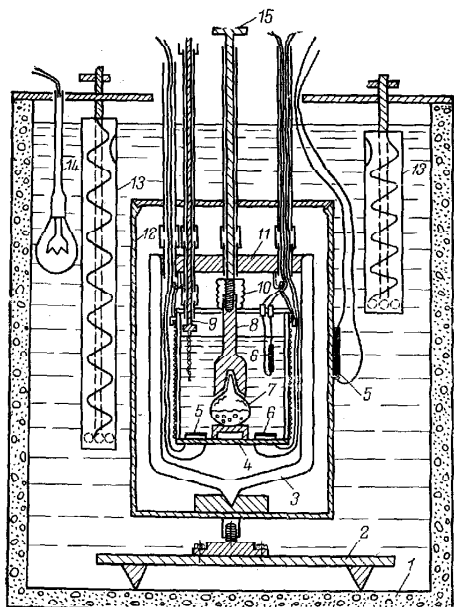


Рис. 25. Калориметр:

1 — водяной термостат; 2 — эбонитовая подставка; 3 — сосуд Дьюара; 4 — калориметрический стакан с внешней оболочкой; 5 — термисторы-датчики для устройства адиабатизации; 6 — измерительные термисторы; 7 — стеклянная ампула с навеской; 8 — тefлоновый стержень; 9 — тefлоновая мешалка; 10 — сильфон с винтом; 11 — пробка; 12 — наружный латунный сосуд; 13 — винтовые мешалки; 14 — лампочка-нагреватель термостата; 15 — стержень для раздавливания ампулы.

латунный сосуд 12, устанавливаемый на подставке из эбонита 2 в водяной термостат 1 с обогревающей лампочкой 14 и мешалками 13. Навеску 0,2—0,3 г ионита, предварительно обезвоженного в термостате при 120 °С (см. гл. II, § 5) или выдержанного до заданной влажности в гигростате (см. стр. 123), помещают в тонкостенную стеклянную ампулу 7, герметизируемую пластилином или за-

паиванием. Ампулу устанавливают на выступ стакана 4, выдерживают не менее 30 мин до установления температурного равновесия, а затем раздавливают, нажимая стержнем 15 на тефлоновый стержень 8 через сильфон с винтом 10.

Все отсчеты температуры в наступившем главном периоде, продолжительность которого зависит от степени сшивания ионита и исчисляется минутами, делают (как и в предшествующем начальном и в последующем конечном периодах) через каждые 30 с. Следуя обычным правилам калориметрии, определяют изменение температуры за главный период, а по нему и найденному специальными опытами тепловому числу (постоянной калориметра) рассчитывают тепловой эффект гидратации. Если интегральный тепловой эффект гидратации ионита из безводного состояния до предельного набухания равен  $w$ , а при введении в калориметр образца с заданной влажностью он составляет  $w'_n$ , то искомая теплота гидратации безводного ионита до данного состояния влажности  $w_n$  равна  $w_n = w - w'_n$ . По значениям  $w_n$ , полученным с использованием образцов ионита с различной влажностью, строят интегральную кривую (см. гл. I, § 6), ее дифференцированием находят тепловой эффект поглощения 1 моль воды ионитом в зависимости от числа молей воды, удерживаемых 1 экв противоионов (см. рис. 3). Подобные кривые позволяют сделать довольно тонкую дифференциацию различных молекул гидратной оболочки по энергиям их связи с противоионами, не говоря уже о грубом разделении воды на свободную и связанную.

Значительно меньшие возможности в этом отношении имеют методы динамического взвешивания [220], дифференциального термического анализа [221] и термографического анализа [222]. По мнению некоторых авторов, указанные методы позволяют разграничить свободную и связанную воду. Впрочем это суждение нуждается в дополнительной проверке. К тому же следует добавить, что к анионитам эти методы нужно применять с большой осторожностью, учитывая возможную деструкцию анионитов как потенциальную причину эндотермических эффектов или потери массы. Поэтому в таких случаях перечисленными методами не следует пользоваться в отрыве от элементного анализа, определения обменной емкости и других видов химического исследования.

Все возрастающее место в исследованиях гидратации ионитов занимает метод ядерного магнитного резонанса, большие возможности которого уже рассматривались в гл. I. Не вдаваясь в детали, укажем, что для исследования состояния воды в ионитах часто привлекается инфракрасная спектроскопия [223], измерение диэлектрической проницаемости [98, 224].

Инструментальные методы для изучения состояния органических растворителей, сольватирующих иониты, насколько известно авторам, до сих пор остаются вне поля зрения исследователей, хотя необходимость разработки этого направления не вызывает сомнений.

#### § 4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНИТОВ

Главным электрохимическим свойством ионитов является *электропроводность*; методы определения этой величины достаточно хорошо разработаны. В большинстве случаев измерения проводят в точке изоэлектропроводности (см. гл. I, § 5, с. 43). В соответствии с наиболее простой методикой [62, с. 19] в специальных ячейках, типичные конструкции которых схематично изображены на рис. 26, снимают два графика зависимости проводимости от

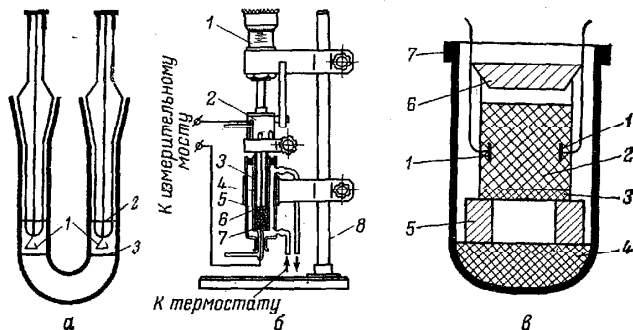


Рис. 26. Типы ячеек для определения электропроводности ионитов: а — устройство для нахождения точки изоэлектропроводности ионита и контактируемого с ним раствора электролита [62, с. 20]; 1 — платиновые электроды; 2 — уровень жидкости; 3 — уровень ионита; б — схема ячейки для измерения электропроводности слоя ионита: 1 — микро-винт; 2 — приспособление для крепления внутреннего цилиндра; 3 — внутренний цилиндр; 4 — внешний цилиндр; 5 — рубашка для термостатирования; 6 — подвижный электрод; 7 — неподвижный электрод; 8 — штатив; в — схема ячейки для измерения электропроводности ионита после центрифугирования [62, с. 22]: 1 — платиновые электроды; 2 — ионит; 3 — пористое стекло; 4 — вата; 5 — резиновая втулка; 6 — пробка; 7 — центрифужный патрон.

концентрации равновесного раствора — с ионитом и без него. Точка изоэлектропроводности будет лежать на пересечении графиков. Электрические измерения выполняют на установке, собранной по обычной мостовой схеме с емкостной компенсацией [24, с. 298], применяя переменный ток с частотой 1000 Гц. Как оказалось, электропроводность слоя анионита АВ-17 не зависела от частоты в пределах от 500 до 1000 Гц.

Прямые измерения впервые удалось провести на блоках ионитов, которые размещали между электродами ячейки типа изображенной на рис. 26,б. По расстоянию между электродами 1, попе-

речному сечению блока  $q$  и измеренному сопротивлению  $R$  находят удельную электропроводность  $\chi$ :

$$\chi = l/Rq \quad (96)$$

Чтобы уменьшить ошибки за счет переходного сопротивления на границе ионит — электрод, измерения рекомендуется проводить при различных расстояниях между электродами. В этом случае

$$\chi = \Delta l / \Delta R q \quad (97)$$

где  $\Delta l$  — изменение расстояния между электродами;  $\Delta R$  — разность найденных значений сопротивления.

Примененный к гранулированным ионитам этот метод измерения давал возможность найти значения удельной электропроводности слоя ионита в конкретной жидкой среде, представлявшие ценность для сравнительной характеристики различных образцов или ионных форм, хотя сопротивление колонки зависело от частоты переменного тока, качества используемой воды, давления на электрод и проводимости на границе раздела фаз. Абсолютные же величины электропроводности таким путем получить нельзя.

Прямое измерение электропроводности слоя ионита можно осуществить в ячейке, изображенной на рис. 26, в. Для этого исследуемый ионит выдерживают в изоэлектропроводном растворе до установления равновесия, удельная электропроводность которого  $\chi_1$  известна или может быть найдена общепринятым методом. Затем ячейку помещают на центрифугу, центрифугируют 15 мин при 375 g, измеряют сопротивление слоя ионита  $R_1$  и рассчитывают постоянную ячейки  $\phi = \chi_1 R_1$ . После этого ионит выдерживают в исследуемом растворе заданной концентрации до установления равновесия, центрифугируют в тех же условиях, измеряют искомое сопротивление  $R_2$  и вычисляют удельную электропроводность слоя  $\chi_2 = \phi / R_2$ . Измерения проводят с помощью обычного моста переменного тока при частоте 1000 Гц.

При выполнении измерений в разбавленных растворах нужно иметь в виду возможное усиление зависимости электропроводности слоя ионита от частоты переменного тока. Не вдаваясь в теорию вопроса, сошлемся на статью [225], в которой приведена эквивалентная электрическая схема, учитывающая эту зависимость.

Если электроды ячейки соединить с полюсами источника постоянного тока, то будет наблюдаться направленная электромиграция ионов (см. гл. I, § 5). Это явление удобно исследовать с применением метода радиоактивных индикаторов. Для этого в колонку с двумя электродами загружают катионит в Na-форме, который покрывают тонким слоем того же полимера, но меченного изотопом  $^{22}\text{Na}$ , помещая его на расстоянии 3 см от анода [226]. С помощью счетчика, положение которого можно фиксировать с

точноcтью до 0,8 мм, измеряют распределение активности по всей длине колонки. Затем пропускают ток и через определенные интервалы времени делают те же измерения. Для поддержания постоянной температуры и удаления щелочи, образующейся у катода в результате электродной реакции, через колонку в направлении от анода к катоду пропускают деионизованную воду. Кривая распределения активности по длине колонки имеет максимум, который перемещается во времени, и по этому перемещению можно судить о скорости электромиграции.

Для измерения *электрокинетических свойств* ионитов удобен метод микроэлектрофореза [226], который был апробирован при определении  $\zeta$ -потенциала катионитов КУ-2 и СБС в растворах различных концентраций [227]. Результаты выполненных измерений еще не получили однозначного толкования.



МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА  
И СТРОЕНИЯ ИОНИТОВ

## § 1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ИОНИТОВ

При использовании смесей ионитов может возникнуть необходимость определения степени истощения компонентов вследствие их перехода из одной ионной формы в другую, а при последующем фракционировании полезно иметь критерий для суждения о полноте разделения. Удобным способом идентификации катионитов в таких случаях является их индикация действием 1 объема 0,01%-ного водного раствора нейтрального красного на 1 объем образца. При продолжительности контакта 2—5 мин гранулы катионита в Н-форме окрашиваются в интенсивно-лиловый, а в Na-форме — в ярко-красный цвет. Аниониты этим индикатором не окрашиваются.

Более тонкие различия между ионитами можно установить путем совместного применения методов пиролиза и газожидкостной хроматографии. Для этого присоединяют ячейку для пиролиза к газовому хроматографу, в колонке которого в качестве неподвижной фазы для разделения газов пиролиза катионитов находится Октойль, а при исследовании анионитов — Амин-220 [228]. Пиролиз ведут 25 с при 600 °С, образующиеся газы переносятся потоком водорода в колонку с температурой 70 °С. По полученным пирограммам легко отличить аниониты I типа от анионитов II типа (см. гл. I, § 1), те и другие — от анионитов пиридиниевого типа, Cl-форму — от OH-формы. Катиониты и их формы также легко различить по пирограммам, причем можно судить даже о степени сшивания образцов. Так, автор работы [229], получивший пирограммы катионитов в Н-форме и анионитов в OH-форме, проводя пиролиз при 770, 800 и 980 °С и используя в качестве неподвижной фазы для хроматографирования 10%-ный полифениловый эфир на целите, установил, что содержание ксилола в полученных газообразных продуктах зависит от степени сшивания образцов. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении может привести к результатам, представляющим ценность для количественного анализа.

Количественное определение углерода и водорода в ионитах проводят общепринятыми методами элементного анализа, которые здесь рассматриваться не будут. Определению других элементов обычно предшествует сухое или мокрое сжигание ионитов,

осуществляемое разнообразными методами. Одним из первых методов было сожжение катионитов в концентрированной серной кислоте в присутствии селена как катализатора, выполнявшееся при высокой температуре и требовавшее большого расхода времени. Впоследствии были предложены более удобные методы, один из них основан на применении для сожжения смеси серной и азотной кислот. Для опыта 1 г катионита в Н- или солевой форме, высушенного при 105 °С, обрабатывают в колбе Кьельдаля 20 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до обугливания, а затем кипятят 5 мин до образования суспензии черного цвета. После этого приливают к кипящей массе 10 мл концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям со скоростью 1 мл/мин. Реакция сопровождается выделением окислов азота и приводит к постепенному обесцвечиванию раствора до желтоватого. Продолжая кипячение еще 5 мин после окончания добавления азотной кислоты, добиваются получения светлого раствора, который используют для соответствующих анализов.

Сожжение длится 20—30 мин и может быть использовано для подготовки к анализу различных ионных форм катионитов, противоионы которых не образуют нерастворимых сульфатов. Если же последние образуются, то сожжение проходит гораздо легче в смеси азотной и хлорной кислот, в которой полностью разрушаются катиониты и многие аниониты. Методика состоит в следующем. К 2 г анионита добавляют 24 мл смеси 60%-ной азотной и 70%-ной хлорной кислот в объемном отношении 10:2. Смесь нагревают в небольшой колбе Кьельдаля около 1 ч, охлаждают, добавляют 20—25 мл воды и кипятят до удаления окислов азота, после чего полученный раствор используют для определения примеси фосфора в виде молибденовой сини [230].

Мокрое сожжение анионитов для последующего определения азота выполняют с применением концентрированной серной кислоты при введении в качестве катализаторов сульфатов калия и меди. Для этого в колбе Кьельдаля нагревают 0,2—0,3 г измельченного ионита, 15 мл концентрированной серной кислоты и 0,2 г медного купороса. Когда анионит полностью растворится, добавляют 5 г сульфата калия, смесь кипятят до обесцвечивания, а затем еще 30 мин, охлаждают и полученный анализируемый раствор количественно переносят в литровую круглодонную колбу прибора для отгонки аммиака со 100 мл воды. Колбу Кьельдаля ополаскивают водой и промывные воды сливают в колбу с анализируемым раствором, вводят несколько кусочков гранулированного цинка и 60 мл 50%-ного раствора едкого кали. Смесь кипятят, отгоняя аммиак в колбу Эрленмейера с 50 мл 0,1 н. серной кислоты, к которой было добавлено несколько капель метилового красного. После отгонки  $\frac{2}{3}$  содержимого круглодонной колбы непрореагировавшую серную кислоту в колбе Эрленмейера титруют стандартным раствором едкого натра. Содержание азота в анионите рассчитывают по расходу титранта, количеству серной кис-

лоты, взятой для поглощения аммиака, ее концентрации и навеске образца.

При определении следовых примесей в ионитах мокрое сожжение не рекомендуется, так как загрязнения в реактивах могут оказать влияние на результаты анализа. В этом случае применяют сухое сожжение, выполняемое в кварцевых тиглях. Для последующего спектрального анализа [231] взвешивают 50 мг ионита, который озвляют нагреванием в течение 1 ч при 450—480°С. Тигли охлаждают и к остатку добавляют 50 мг угольного порошка и 2 мг поваренной соли, тщательно перемешивают кварцевой палочкой и смесь переносят на угольный электрод диаметром 4,5 мм и глубиной 6 мм. Эталоны готовят на основе смесей 50 мг угля + +2 мг NaCl, к которым добавляют по  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-2}\%$  определяемых примесей. Спектр снимают в дуге постоянного тока силой 12 А. Чувствительность анализа при определении Cr, Mn, Cu, Ni, Pb, Fe, Al, Ag, Sn, Co и V составляет  $10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}\%$ .

Для определения макроколичеств некоторых элементов в ионитах в качестве первой стадии анализа пользуются сожжением пробы в атмосфере кислорода по Шёнигеру [232].

При определении серы в сульфокатионитах (методику см. в работе [233]) в качестве поглотительного раствора берут 15 мл воды с добавкой 3 капель 30%-ного раствора перекиси водорода. После растворения продуктов сгорания жидкость кипятят до удаления  $\text{CO}_2$  и титруют образовавшуюся серную кислоту стандартным раствором щелочи. Если ионит не содержит «необменной» серы, то по найденному содержанию серной кислоты и навеске ионита вычисляют его обменную емкость. При этом исходят из того, что каждый эквивалент сульфогрупп дает 2 эквивалента серной кислоты. Как показывает статистическая обработка результатов определения обменной емкости катионита КУ-2 в Н-форме по этому методу, стандартное отклонение серии из 6 измерений составляет 0,060.

При определении фосфора в качестве поглотительного раствора берут [178] 15 мл серной кислоты (1:7). Раствор продуктов сгорания фосфорнокислого катионита кипятят 10 мин, количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и добавляют до метки воду. Аликвотную часть полученного раствора, содержащую 100—200 мкг фосфора, вводят в фарфоровый тигель, подщелачивают небольшим количеством 1 н. раствора КОН, осторожно упаривают досуха на плитке с регулируемым нагревом и остаток прокалывают в муфельной печи при 600—700°С до получения бесцветной соли. Добавляют 8 мл серной кислоты (1:7), осторожно кипятят 20 мин для перевода полифосфорных кислот в фосфорную, охлаждают и жидкость количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, смывая ее остаток водой. Туда же добавляют 20 мл реагента (смешивают раствор 100 г молибдата аммония в 1 л воды с 950 мл 38%-ной серной кислоты и недостающим до 2 л количе-

ством воды), а через 5 мин вводят 10 мл подкисленного 10%-ного раствора соли Мора и недостающее до 100 мл количество воды. Через 15 мин смесь фотометрируют на ФЭК-М с красным светофильтром. Стандартное отклонение определения фосфора в серии из 6 измерений составляет 0,0065 [178].

По всей вероятности, сожжение по Шёнигеру можно использовать для определения содержания хлора в анионитах, применяя в качестве поглотительного раствора 10 мл 0,2 н. раствора КОН с добавкой 3 капель 30%-ного раствора перекиси водорода. Если следовать рекомендации, приведенной в работе [232] и относящейся к определению хлора в органических веществах, то этот раствор через 30 мин после сожжения нужно прокипятить для разрушения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , подкислить 3 мл 2 н. серной кислоты, кипятить еще 2 мин, охладить и анализировать общепринятыми методами, например описанным в ГОСТ 15615—70 меркуриметрическим методом. Следует отметить, что ни методика ГОСТ, ни более сложный радиохимический метод [234] не дают правильного представления об общем содержании хлора в анионитах, полученных через хлорметильные производные сополимеров, так как в обоих случаях не учитывается присутствие непрореагировавших  $\text{ClH}_2\text{Cl}$ -групп. Нужно согласиться с мнением авторов работы [235] о том, что подобные неточности в стандартах могут неблагоприятно сказаться на качестве выпускаемых ионитов.

В некоторых случаях минерализацию ионитов для последующего элементного анализа осуществляют окислительным сплавлением или спеканием с различными солями, например с эквимолекулярной смесью нитратов натрия и калия при определении серы [236] или безводными карбонатами щелочных металлов при определении фосфора [237]. Эти методы, как более сложные по сравнению с методом сожжения по Шёнигеру, в деталях обсуждаться не будут.

Для определения содержания железа в ионитах ГОСТ 12868—67 рекомендует комплексонометрический и фотоколориметрический методы; мы рассмотрим лишь первый, как более простой. Около 4—5 г ионита взвешивают с точностью до  $\pm 0,01$  г в фарфоровом тигле, смачивают серной кислотой, упаривают досуха, затем прокалывают в муфельной печи при 850—900 °С до разрушения графита. Зола растворяют в 4—5 мл соляной кислоты с добавкой 3—5 капель азотной кислоты при нагревании на водяной бане, крышку тигля после этого ополаскивают водой и все содержимое тигля количественно переносят в коническую колбу. Добавляют 30—50 мл воды и нейтрализуют 4 М раствором ацетата натрия до  $\text{pH}=2\div 3$ . К смеси прибавляют 5 капель 1%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в соломенно-желтую. Эти условия титрования обеспечивают получение более точных результатов, чем рекомендуемые ГОСТ 12868—67. Контрольный опыт проводят с тем же количеством реактивов и при тех же условиях.

Функциональные группы ионитов, обладающие ионообменными свойствами, обычно определяют по обменной емкости, устанавливаемой различными титриметрическими методами (см. гл. VI). Однако эти методы не дают удовлетворительных результатов, если титрование не удастся довести до конца (как при определении фенольных гидроксидов) или же при наличии помех со стороны других групп, сосуществующих с определяемыми в анализируемом образце (как при определении карбоксильных групп в присутствии фосфоновых). Попытки применения дифференцирующих растворов для увеличения различия  $pK$  карбоксильных и фосфоновых групп и этим воспользоваться для их отдельного определения не имели успеха. Поэтому был предложен метод [238], который сводится к переводу катионита в К-форму, его прокаливанию с целью минерализации и ацидиметрическому определению щелочных продуктов пиролиза полимерных карбоновых кислот.

Для выполнения определения содержания карбоксильных групп в фосфорнокислых катионитах, подвергавшихся термической обработке в окислительных средах (см. гл. I, § 8), пробу 1—2 г заливают избытком 1 н. раствора КОН, выдерживают 3 суток, переносят на воронку с пористым фильтром и промывают этанолом до нейтральной реакции фильтрата. Полученный катионит в К-форме сушат до постоянной массы при 120 °С, берут в тиглях навески (размер которых зависит от ожидаемого содержания  $\text{COOH}$ -групп) и прокаливают их 1 ч при 800 °С. В результате минерализации образуется смесь фосфатов (по-видимому, полифосфатов) и карбоната калия; последний в жестких условиях прокаливания может частично перейти в оксид, но это не повлияет на стехиометрию реакций, используемых для количественного анализа. Полученный бесцветный остаток от прокаливания в платиновом тигле заливают определенным объемом 0,1 н. серной кислоты, раствор количественно переносят в колбу Эрленмейера, еще раз промывают тигель определенным количеством кислоты и водой. Серная кислота расходуется при этом на перевод фосфатов и карбонатов в соответствующие кислоты. Угольную кислоту разрушают кипячением, а затем титруют фосфорную и непрореагировавшую серную кислоты едким кали по фенолфталеину.

Как показала проверка, расход щелочи на фосфорную кислоту эквивалентен потреблению серной кислоты на взаимодействие с фосфатами. Поэтому по разности между числом миллиграмм-эквивалентов введенной и непрореагировавшей серной кислоты находят содержание карбоксильных групп во взятой навеске ионита, которое пересчитывают на 1 г образца. Метод был с хорошими результатами проверен на модельных смесях карбоксильного катионита КБ-4 и фосфорнокислого катионита КФП×8 с различными соотношениями компонентов. Воспроизводимость метода характеризуется стандартным отклонением определения карбоксильных групп в катионите КФП после его термической обработки в течение 20 суток, которое в серии из 6 измерений равно 0,012.

Для определения содержания гидроксильных групп в катионитах разработан ускоренный метод [239], в котором ацелирование проводят при повышенной температуре. Осуществление процесса в запаянных ампулах позволяет значительно упростить аппаратное оформление ацелирования по сравнению с принятым другими авторами. В пробирки из жаростойкого стекла, снабженные для удобства последующего запаивания и вскрытия перетяжками, вводят 100—150 мг измельченного сульфифенолформальдегидного катионита КУ-1 (или соответствующие навески других смол с меньшим содержанием ОН-групп) и 5 мл ацелирующей смеси пиридина с уксусным ангидридом с соотношением компонентов 9 : 1 (по Верлею). В две другие пробирки вводят столько же ацелирующей смеси (холостой опыт), а в отдельную пробирку — соответствующий объем пиридина без уксусного ангидрида и 100—200 мг испытуемого катионита для последующей проверки на сульфат-ионы, образование которых в результате термического гидролиза могло бы сильно исказить данные анализа. Пробирки запаивают, помещают на 2 ч в воздушный термостат при 120 °С, а по прошествии указанного времени охлаждают. Затем ампулы вскрывают, быстро сливают прозрачную жидкость на пористый стеклянный фильтр, а катионит многократно промывают чистым пиридином. Пробирки закрывают пробками во избежание гидролиза ацетильного производного под действием влаги воздуха и выдерживают 10—15 мин, периодически встряхивая. Промывную жидкость каждый раз декантируют на пористый стеклянный фильтр, фильтрование проводят под небольшим избыточным давлением воздуха. Фильтраты собирают в мерную колбу емкостью 100 мл с 10—15 мл воды, разбавляют до метки водой и аликвотную часть титруют 0,05 н. раствором КОН, не содержащим карбоната, применяя в качестве индикатора фенолфталеин.

При ацелировании гидроксильные группы вступают в реакцию с большей полнотой, чем при алкалиметрическом титровании (см. гл. VI, § 1). Это различие можно объяснить присутствием метилольных групп в составе исследованного катионита КУ-1 или же образованием внутримолекулярных водородных связей, затрудняющих протонизацию части водородных атомов фенольных гидроксидов.

Некоторые авторы констатировали появление карбонильных групп в катионитах, подвергавшихся термоокислительной обработке, но методы количественного определения этих групп не разрабатывались. Во всяком случае, наши данные [240] свидетельствуют о том, что метод оксимирования, широко используемый для количественного определения низкомолекулярных альдегидов, применительно к катионитам, протонированные атомы водорода которых способны присоединять молекулы гидроксиламина, не дает надежной информации. Не подлежит сомнению, что в этом направлении должна быть проведена дополнительная исследовательская работа.

## § 2. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ИОНИТОВ

Инструментальные методы анализа в основном применяют для определения степени сшивания ионитов, причем наибольшее место в этой области исследования, как, впрочем, и в изучении химического строения ионитов вообще, принадлежит инфракрасной спектроскопии.

Сводка важнейших полос, зафиксированных при исследовании катионитов в Н-форме и анионитов в ОН-форме, приведена в приложении 4. Данные указанной таблицы обеспечивают большую надежность определения строения ионитов (из-за взаимного влияния атомов), чем известные сводки частот максимумов поглощения функциональных групп низкомолекулярных соединений. Учитывая возможное перекрывание полос и принадлежность некоторых из них функциональным группам соединений различных классов (=СО-группы содержатся в альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и сложных эфирах), выводы ИК-спектроскопии необходимо проверять другими, в том числе и классическими методами химического анализа.

Наиболее простым способом приготовления образцов для идентификации является равномерное нанесение тонкого слоя измельченного ионита на пластинки из поваренной соли [241]. Для качественного, а иногда и для количественного анализа используют способ приготовления образцов в виде паст или суспензий в вазелиновом масле или гексахлорбутadiене. Первая из названных дисперсионных сред поглощает излучение при 3030—2860; 1460 и 1374 см<sup>-1</sup>, а вторая — при указанных значениях волновых чисел оптически прозрачна. Таким образом, комбинируя два спектра, снятых в указанных средах, можно получить полную картину полос поглощения в ИК-области. Суспензии готовят тщательным растиранием 5 мг исследуемого вещества с 1 каплей жидкости. Их помещают между двумя пластинками из поваренной соли и снимают спектр. Чтобы получить этим способом полуколичественные данные, нужно тщательно контролировать размер частиц ионитов и время растирания при получении суспензии [242, стр. 257].

Наиболее универсальным в ИК-спектрофотометрии считается приготовление образцов в виде таблеток, получаемых прессованием смеси измельченных ионитов и оптически прозрачных материалов, обычно галогенидов щелочных металлов. В данном случае не приходится заботиться о внесении поправок на поглощение ИК-излучения средой. Для приготовления таблеток ионит и галогенид, чаще всего бромид калия, высушивают, тонко измельчают на вибрационной мельнице или в агатовой ступке, просеиванием выделяют фракцию с размером зерен порядка 0,05 мм и готовят смесь, содержание исследуемого вещества в которой в зависимости от интенсивности его полос поглощения варьирует в пределах 0,2—2,0%. Полученную смесь прессуют в диски толщиной 0,8—

1,0 мм под давлением 10—20 т/см<sup>2</sup>, которое определяется природой используемой соли [242, с. 258].

Одна из возможных конструкций пресс-форм показана на рис. 27. Пресс-форма выполнена из закаленной стали, плунжеры плотно подогнаны к стенкам, притерты с торцов друг к другу и имеют оптически отполированные торцовые поверхности; между ними помещается прессуемый образец. Для вакуумирования пространства пресс-формы в ее стенке сделано небольшое отверстие, расположенное на 6 мм выше верхнего предела перемещения нижнего плунжера. Форму и плунжеры ставят на одну из массивных

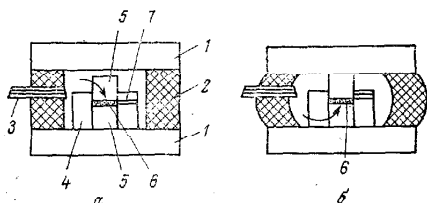


Рис. 27. Схема конструкции вакуумной пресс-формы [242]:

а — положение элементов пресс-формы до откачки; б — положение пресс-формы при формировании таблетки. 1 — стальные плиты; 2 — резиновое кольцо; 3 — отвод к вакуумной линии; 4 — тело пресс-формы; 5 — плунжеры; 6 — пробка; 7 — отверстие для вакуумирования пространства между плунжерами.

плит внутри резинового кольца с отводной трубкой, к которой присоединяют вакуумный насос. На кольцо укладывают вторую плиту и вакуумируют систему. По окончании вакуумирования, иногда длящегося несколько часов, форму ставят под пресс и плунжеры прессуют порошок в светлую таблетку, используемую для фотометрирования.

Для специальных исследований разработана методика приготовления

пленок ионообменных материалов, которая подробно описана в монографии Цундсля [223, с. 335—360] и здесь рассматриваться не будет. Многочисленные спектры полученных пленок сульф-, фосфорнокислых и других катионитов представляют большую ценность для идентификации ионообменных материалов методом ИК-спектроскопии. Наиболее полные данные о спектрах отечественных катионитов и анионитов содержатся в пособии [243], зарубежных — в статье [244]. В качестве дополнительных примеров, далеко не исчерпывающих имеющуюся библиографию, укажем статьи, содержащие описание спектров сульфокатионитов [155, 245], фосфорнокислых катионитов [244, 246, 247], карбоксильных катионитов [248, 249], сильно- и слабоосновных анионитов [250, 251], неионообменных сополимеров стирола и дивинилбензола [252, 253].

Наиболее пристального внимания заслуживает работа [253], в которой предложен надежный метод определения степени сшивания сополимеров, имеющей большое значение для контроля производства ионообменных материалов. Таблетки в этом случае готовят из смеси сополимеров с 12—14% бромидкалия. Если исследованию подлежит сополимер стирола с чистым *n*-дивинилбензо-



лом, то о степени сшивания судят по интенсивности поглощения при  $831\text{ см}^{-1}$ , которую находят методом базисной линии. Зависимость между степенью сшивания и оптической плотностью образца при  $831\text{ см}^{-1}$  выражается прямой линией. Если же исследуемый сополимер синтезирован с применением технического дивинилбензола, то для повышения точности используют отношение суммы интенсивностей характеристических полос *m*- и *p*-изомеров ДВБ с волновыми числами соответственно  $799$  и  $831\text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы поглощения полистирола при  $757\text{ см}^{-1}$ . В измеренные интенсивности следует вводить поправку на поглощение примесями этилстирола и диэтилбензола, которые по типу замещения в ароматическом кольце аналогичны определяемым кросс-агентам. Учитывая, что для этих примесей характеристическими являются полосы валентных колебаний  $\text{CH}_3$ -группы ( $2960\text{ см}^{-1}$ ), общую плотность сшивания дивинилбензолом ( $C$ ) выражают через оптические плотности при соответствующих частотах ( $D$ ) и соответствующие постоянные коэффициенты  $L$  и  $R$  уравнением:

$$C = L (D_{831} + D_{799}) - RD_{2960} \quad (98)$$

Постоянные коэффициенты в уравнении (98) находят из экспериментальных данных и для последующих интерполяционных расчетов  $C$  пользуются ими или калибровочным графиком. Ошибка определения даже при значительных колебаниях состава технического ДВБ не превышала 25%, если степень сшивания варьировала в пределах 2—15%.

Количественную оценку меньших содержаний кросс-агента осуществляют методом разностного фотометрирования [253, с. 49], устраняя мешающие полосы полистирольной основы с помощью компенсационного клина из полистирола, который устанавливают в канал сравнения спектрофотометра. Относительная погрешность определения 0,3—2% ДВБ в этом случае не превышает 15%.

Степень сшивания катионитов и анионитов на основе сополимера стирола и дивинилбензола можно определить [254] по интенсивности поглощения УФ-излучения в области 360—380 нм. Для исследования готовят пленку, смешивая 0,2 г измельченного катионита в Н- или анионита в Cl-форме с пятикратным количеством раствора полистирола в бензоле (1 : 5). Суспензию интенсивно перемешивают, выливают на стеклянные пластинки и на следующий день, после испарения растворителя, снимают. Поскольку определить толщину пленки трудно, количественные определения выполняют по отношению  $I/B$ , где  $I$  — расстояние по вертикали между максимумом поглощения при 370 нм и точкой пересечения с прямой линией, соединяющей две точки спектра с абсциссами соответственно 360 и 380 нм;  $B$  — длина этой линии. В интервале значений степени сшивания 1—16% эта функция линейно зависит от содержания дивинилбензола и проходит через начало координат. Спектр анализируемого образца снимают только в интервале

360—380 нм и определяют степень сшивания по калибровочному графику. К сожалению, данных для статистической оценки метода в работе [254] не имеется.

Чувствительный метод определения степени сшивания можно разработать, воспользовавшись ее влиянием на время продольной релаксации молекул воды, которое у катионита КУ-2×2 примерно в 20 раз больше, чем у КУ-2×12 [255], однако ввиду малой доступности аппаратуры такой метод не может иметь массового распространения. То же можно сказать об использовании для этой цели спектров электронного парамагнитного резонанса ионитов, меченных парамагнитным зондом [256], хотя следует отметить большие возможности этого метода для оценки степени сшивания, а также для распознавания различных ионных форм и изучения неоднородности ионообменных материалов.

Для изучения неоднородности ионитов используют методы ЭПР (см. стр. 20), протонного магнитного резонанса [257], ИК-спектроскопии [258], электронной и обычной оптической [7] микроскопии. Грубые формы неоднородности, например наличие трещин, удается обнаружить непосредственным рассмотрением целых гранул в поле биологического микроскопа при увеличении 70—100 раз. В остальных случаях приходится изготавливать ультратонкие срезы толщиной от 0,06 до 0,3 мкм. Для этого ионит высушивают, отдельные гранулы цементируют вплавлением в парафиновый блок или при помощи канадского бальзама, нагретого до температуры не выше 80 °С, а после такой подготовки применяют ультрамикротом УМТ-2. Парафиновый блок режут стеклянным ножом, снимают срезы на поверхность воды и контролируют их толщину по цвету интерференционных полос общепринятым методом. Часть гранулы, оставшаяся в блоке, представляет собой шлиф, пригодный для исследования в поле биологического микроскопа МБИ-6; для этой же цели используют наиболее толстые срезы. При необходимости, вырезанный лезвием остаток гранулы или срезы, помещенные на предметное стекло, фотографируют. Изображение срезов дает более контрастную картину, с большим числом деталей, чем изображение шлифов. Однако рассмотрение полированных шлифов в отраженных лучах поляризованного света [7] позволяет точно дифференцировать кристаллические и аморфные участки, так как первые благодаря их более высокой отражательной способности воспринимаются как белые, вторые — как темные или черные. Как показано в работе [7], эти методы представляют большую ценность для исследования структурных изменений гранул при переводе ионитов из одной ионной формы в другую.

Ультратонкие срезы исследуют на электронном микроскопе. Ферритизированные образцы, имеющие достаточно большую площадь для перекрывания ячеек сетки, исследуют непосредственно [259], а срезы обычных ионитов наносят на сетку с формваровой или коллодиевой подложкой. Структуру объектов идентифицируют

методом микродифракции, позволяющим распознать наличие в ионите участков с различной степенью упорядоченности.

Информацию о структурной упорядоченности катионитов и анионитов и ее характере можно получить с помощью рентгено-спектрального анализа [260].

Неоднородность ионитов можно исследовать также методом микрорадиографии [261] и радиометрии [262]. В первом случае аниониты насыщают раствором сульфата натрия, содержащим добавку уранилтрисульфата (с концентрацией 1 г/л в расчете на уран). Для этого 1 г образца выдерживают 120 ч в 1000 мл раствора с  $pH=1,5$ , после чего равновесную жидкую фазу отделяют, ионит промывают этанолом, высушивают и цементируют канадским бальзамом при  $60-80^{\circ}C$ . Затем готовят полированные шлифы, которые помещают на пластинки типа А-2 с толстослойной эмульсией. Через 13 суток пластинки проявляют и под микроскопом наблюдают треки  $\alpha$ -частиц урана длиной от 5 до 14 мкм. Для лучших лабораторных образцов анионитов они распределяются равномерно. Продукты, синтезированные в полупромышленном масштабе, имели более плотную структуру, причем отдельные гранулы оказались непроницаемыми для уранилтрисульфата. Радиометрический метод основан на зависимости измеряемой обменной емкости от размера гранул ионита, поглотивших жесткие  $\gamma$ -излучатели —  $^{22}Na$  в случае катионитов и  $^{82}Br$  в случае анионитов; радиометрирование ведут с применением сцинтилляционного счетчика.

О возможности оценки однородности ионитов по результатам измерений электропроводности упоминалось выше (см. гл. I, § 5), детально этот метод рассмотрен в монографии [62, с. 51—61].

Природу связи фиксированного катиона с противоионным анионом исследуют методом измерения магнитной восприимчивости [263].

Информацию о структуре координационных центров в ионитах дают методы ИК- [264] и  $\gamma$ -резонансной [265] спектроскопии, а также ЭПР [266].

Для изучения структуры ионитов и их возможной неоднородности весьма желательно комплексное применение различных методов, такой подход повышает степень достоверности получаемой информации.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ И КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ ИОНИТОВ

### § 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ

Для большинства практических целей подготовку ионитов к определению обменной емкости можно ограничить их переводом в определенную моноионную форму и последующим высушиванием или приведением к состоянию предельного набухания. Хотя у катионитов чаще исследуют водородные, у анионитов — гидроксильные формы, в некоторых специальных случаях определяют обменную емкость ионитов в солевой форме.

При высоких требованиях к точности определения обменной емкости, диктуемых задачами исследования химического строения ионитов, определения  $pK$  активных групп или изучения равновесия ионного обмена возникает необходимость в очистке (см. гл. II, § 2), а иногда — и кондиционировании образцов. Затем ионит тщательно отмывают от реагентов и перед взятием навески центрифугируют для удаления адгезионной жидкости (см. стр. 100), подсушивают на воздухе или высушивают в термостате до постоянной массы (см. гл. II, § 5). Нетермостойкие иониты исследуют только в воздушно-сухом или предельно набухшем состоянии, пересчитывая затем полученный результат с учетом влажности анализируемого образца, найденной вышеописанными методами (см. гл. IV, § 1).

Обменную емкость определяют главным образом химическими, но нередко используют и инструментальные методы. В обоих вариантах измерения выполняют как в статических, так и в динамических условиях. В первом случае навеску ионита вводят в контакт с одной порцией титранта, взятого в избытке, определяемом после окончания реакции общепринятыми методами объемного анализа, или же к ней добавляют индифферентный электролит, а потом приливают из бюретки титрант до полного замещения противоионов, которое фиксируют по подходящему индикатору. Следует отметить, что статические методы дают надежные значения обменной емкости лишь при условии, что реакция обмена протекает практически до конца, а это достигается путем связывания противоионов в комплексы или очень слабо диссоциирующие вещества. Во втором случае через определенный объем или массу ионита в колонке пропускают непрерывный поток раствора электролита. За счет этого происходит постоянное смещение рав-

новесия обмена вправо по всей высоте слоя ионита, обеспечивающее количественное замещение одного противоиона другим. Полную обменную емкость находят по расходу титранта на аликвотную часть филътрата и его общему объему или же путем графического интегрирования выходной кривой (см. гл. I, § 3).

В особой группе методов [267, 268] обменную емкость определяют путем весового анализа, измеряя относительное изменение массы в результате превращения одной ионной формы ионита в другую. Некоторые методы, требующие специального оборудования или большого расхода времени, будут лишь упомянуты с указанием источников, в которых интересующиеся найдут необходимые детали. Подробно будут рассмотрены лишь те методы, которые зарекомендовали себя на практике.

## **§ 2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ**

### **Методы определения обменной емкости катионитов**

Для серийных определений обменной емкости сульфо- и карбоксильных катионитов в статических условиях хорошо зарекомендовал себя метод Васильева, в котором сочетается надежность, простота и удобство. Принцип его состоит в том, что к навеске катионита в Н-форме добавляют раствор соли, а выделившуюся в результате реакции обмена кислоту титруют щелочью определенной нормальности по подходящему индикатору [19, с. 274]. При титровании сульфокатионитов навеску заливают раствором хлорида натрия или любой другой растворимой нейтральной соли, при титровании карбоксильных катионитов — раствором ацетата натрия, так как сильная кислота подавила бы ионизацию  $\text{COOH}$ -групп.

Для определения обменной емкости берут такую навеску, которая содержит 1—2 мг-экв обменных групп (200—400 мг КУ-2, 500—1000 мг КУ-1 и 150—250 мг карбоксильных катионитов в расчете на сухое вещество), заливают пробы 50 мл 0,5 н. раствора одного из указанных электролитов и титруют выделившуюся сильную кислоту 0,1 н. растворами сильных щелочей по метиловому оранжевому, а уксусную кислоту — по фенолфталеину. При этом сульфополитстирольные катиониты титруются быстро, а сульфофенолформальдегидные и карбоксильные часто приходится многократно дотитровывать до достижения устойчивой окраски индикатора.

Стандартное отклонение определения обменной емкости катионита КУ-2, вычисленное для серии из 6 анализов, составляет 0,0059, по данным работы [269], и 0,0022 согласно результатам работы [19, с. 275]. Для ряда сульфокатионитов описанным статическим и ниже рассматриваемым динамическим методом получены хорошо совпадающие результаты определения обменной емкости [19, с. 278, табл. III.6]. Как считает автор указанной монографии, ни

карбоксильные группы, ни фенольные гидроксилы не мешают определению обменной емкости катионитов по сульфогруппам, если в качестве индикатора при алкалиметрическом титровании используют метиловый оранжевый, однако вследствие взаимного влияния функциональных групп этот вывод не может претендовать на универсальность.

Выполняя титрование катионитов со смешанными функциями по фенолфталенину в присутствии ацетата натрия, можно определить суммарное содержание сульфо- и карбоксильных групп. Вычитая из этой суммы содержание сульфогрупп, найденное титрованием по метиловому оранжевому в присутствии поваренной соли, нетрудно найти емкость только по карбоксильным группам. Однако следует заметить, что при использовании фенолфталейна вместе с  $\text{COOH}$ -группами будут частично оттитровываться фенольные гидроксилы, и потому применительно к сульфофенолформальдегидным катионитам этот метод дает достаточную точность только по результатам определения сульфогрупп. В случае необходимости определения карбоксильных групп метод Васильева целесообразно дополнить вышеописанным методом (см. гл. V, § 1).

Емкость сульфофенолформальдегидных катионитов по фенольным гидроксилам находят по потреблению щелочи определенной навеской исследуемого вещества, в котором все противоионы сульфо- и карбоксильных групп были предварительно замещены на ионы натрия. Эту реакцию проводят, пропуская через колонку с катионитом в  $\text{H}$ -форме 0,5 н. раствор  $\text{NaCl}$  (или 0,5 н. раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , если исследуемый образец содержит  $\text{COOH}$ -группы), до постоянного значения  $\text{pH}$  фильтрата. Затем катионит промывают водой (в отсутствие  $\text{COOH}$ -групп), 0,01 н. раствором  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или этанолом (при их наличии), извлекают из колонки, сушат при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы, берут навеску 1 г, добавляют 200 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$  в 1,7 н. растворе  $\text{NaCl}$ , а через 4 дня в аликвотной части фильтрата определяют непрореагировавшую щелочь титрованием стандартным раствором кислоты по метиловому оранжевому. Этим же методом можно определить обменную емкость по сумме сульфо-, карбоксильных и фенольных групп, если щелочью залить катионит в  $\text{H}$ -форме, а затем поступать согласно предыдущему описанию. Трактруя результаты определения полной обменной емкости, надо, однако, иметь в виду, что по фенольным гидроксилам, которые вступают в реакцию не полностью (см. гл. V, § 1), этот метод дает величину статической обменной емкости, зависящую от равновесной концентрации щелочи.

Значительное ускорение установления равновесия между различными катионитами со слабокислотными обменными группами и раствором щелочи достигается проведением реакции при повышенной температуре. Авторы книги предложили быстрый метод определения обменной емкости сульфо-, карбоксильных и фосфорнокислых катионитов, в котором вместо 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$  для замещения ионов водорода использован 0,55 н. раствор  $\text{KOH}$ , взя-

тый в 5-кратном избытке, что дает гарантию более полного охвата гидроксильных групп [270], чем описанный метод Васильева или пропись ГОСТ 10897—64. В наиболее простом варианте наш метод сводится к следующим операциям.

В пробирки из жаростойкого стекла насыпают 100—150 мг обезвоженного катионита типа КБ-4, или КФП, или воздушно-сухого КУ-1 и добавляют 6,00 мл 0,55 н. раствора КОН. В другие пробирки наливают соответствующий объем раствора щелочи в качестве холостой пробы. Пробирки для последующего термостатирования при 100 °С запаивают, остальные же закрывают пробкой и выдерживают до установления равновесия: при 100 °С — 1—2 ч, на холоду — не менее 4 ч. Затем пробирки вскрывают и из каждой берут аликвотные части объемом 1,00 мл для титрования 0,02 н. раствором серной или соляной кислоты по метиловому оранжевому. При расчете суммарного расхода титранта учитывают уменьшение объема равновесного раствора вследствие избирательного поглощения воды твердой фазой. Конечный объем раствора  $V$  (в мл) будет равен

$$V = 6,00 - m_K K_{вл} + B$$

где  $m_K$  — масса катионита в калиевой форме, вычисляемая по исходной навеске и эквивалентным массам противоионов  $H^+$  и  $K^+$ ;  $K_{вл}$  — коэффициент влагоемкости (определение см. гл. IV, § 1);  $B$  — объем воды, вводимой с воздушно-сухим катионитом в H-форме, вычисляемый по влажности, устанавливаемой высушиванием в термостате при 110 °С (контракция во внимание не принимается), для обезвоженных образцов  $B = 0$ .

Опасаться термического гидролиза в условиях эксперимента не приходится: как и следовало ожидать, ни сульфат-, ни фосфат-ионы в равновесных растворах не обнаруживаются. Поправка на доннановское распределение составляет всего несколько сотых миллиграмм-эквивалента на 1 г катионита, и для большинства практических расчетов ею можно пренебречь.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, полученных описанным методом, приведенные в табл. 17, показывают предпочтительность обмена противоионов всех катионитов при повышенной температуре, так как этим обеспечивается не только экономия времени, но и более высокая точность анализа.

Значения обменной емкости катионитов КУ-1 и КФП×20, найденные для сравнения согласно прописи ГОСТ, составляют соответственно 5,44 и 4,38 мг-экв/г и не согласуются с данными, приведенными в табл. 17. Этот факт позволяет сделать вывод о неправомерности рекомендаций ГОСТ для определения обменной емкости указанных катионитов.

Специально для определения обменной емкости фосфорнокислых катионитов в H-форме предложены методы [271, 272], основанные на взаимодействии исследуемого катионита с растворами ацетатов натрия или калия, при котором до конца проходит замещение одного протонированного атома водорода в гидроксиле фосфоновой группы, а второй гидроксил совсем не затрагивается. За

счет такого ограничения достигается значительное ускорение реакции, но точность результатов ниже, чем в вышеописанном методе авторов книги. К тому же оба варианта ацетатного метода непригодны для определения обменной емкости фосфорнокислых катионитов, содержащих наряду с фосфоновыми и фосфиновыми группами.

Стоит упомянуть иодометрический метод определения обменной емкости сильноокислотных катионитов в Н-форме в статических условиях, основанный на взаимодействии исследуемого образца с иодат-иодидной смесью и последующем оттитровывании выделившегося иода стандартным раствором гипосульфита [273]. Фенольные гидроксилы не мешают реакции. Карбоксильные группы при содержании до 0,60 мг-экв/г не влияют на результаты определения обменной емкости, однако метод дает приближенные результаты, если их содержание достигает 1 мг-экв/г.

Таблица 17. Результаты статистической обработки серии из 6 измерений обменной емкости катионитов в различных условиях термостатирования

Расчетная величина	Условия обработки катионитов		Значения расчетных величин для катионитов			
	$t, ^\circ\text{C}$	время, ч	КУ-1	КБ-4	КФП×8	КФП×20
Среднее арифметическое, мг-экв/г	20	4,0	6,14	10,59	4,68	7,66
	100	2,0	6,14	10,54	4,67	7,68
	100	1,0	6,13	—	—	—
Относительное стандартное отклонение	20	4,0	0,0072	0,0062	0,0111	0,0055
	100	2,0	0,0020	0,0016	0,0028	0,0014
	100	1,0	0,0018	—	—	—

Для определения обменной емкости катионитов в солевых формах предложены косвенные и прямые методы. Косвенное определение сводится к многократному промыванию навески обезвоженной смолы, помещенной в воронку с пористым фильтром, 3 н. раствором соляной кислоты, ее последующей отмывке водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, количественному переносу пробы в колбу Эрленмейера и титрованию полученного Н-катионита согласно описанию на стр. 145. Вместо катионита, переведенного в Н-форму, можно исследовать солянокислый фильтрат, объединенный с промывными водами, применяя общепринятые методы количественного анализа для определения вытесненного противоиона или же выпаривая раствор до небольшого объема в фарфоровой чашке, а затем досуха — в тигле, прокаливая остаток и взвешивая его на аналитических весах. Если исходный катионит содержал гидролизованные ионы, то анализ фильтрата даст завышенные результаты по сравнению с алкалиметрическим титрованием согласно описанию на стр. 145.

Гораздо быстрее ведут к цели прямые методы объемного определения противоионов, вытесняемых из солевых форм катионитов



раствором нейтральной соли [274] или сразу связываемых в комплексные соединения [275]. В первом случае вытесненные противоионы связываются в жидкой фазе избытком ЭДТА, определяемый без ее отделения от катионита. Во втором случае равновесный раствор, содержащий избыток ЭДТА, отделяют декантацией, катионит промывают водой, жидкости смешивают, а затем добавляют избыток  $\text{CaCl}_2$  и его оттитровывают раствором ЭДТА общепринятым методом. Первый вариант, более удобный для серийных анализов, был применен для определения обменной емкости катионитов КУ-1 и КУ-2 в Mg-, Ca-, Al- и Fe-формах. Для выполнения анализа берут навески исследуемых катионитов 100—200 мг в расчете на сухое вещество, добавляют 50 мл 0,05 М раствора ЭДТА, 25 мл 20%-ного раствора KCl и (при определении противоионов Mg и Ca) 25 мл аммонийного буферного раствора, содержащего 25 г/л  $\text{NH}_3$  и 20 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Смесь взбалтывают на встряхивателе или вручную, причем продолжительность перемешивания определяют с учетом природы катионита и его противоиона: для всех ионных форм КУ-2, а также Ca- и Mg-форм КУ-1 достаточно 30 мин, для Al- и Fe-форм КУ-1 — 24 ч. По прошествии указанного времени к катионитам в Mg- и Ca-формах добавляют 5 капель индикатора кислотного хром темно-синего и титруют 0,1 н. раствором сульфата магния до перехода окраски из синей в сиреневую.

К смесям, содержавшим катионит в Fe-форме, добавляют 1 мл 2%-ного раствора индикатора — сульфосалицилата натрия — и 0,5 мл 3%-ного раствора перекиси водорода для перевода в  $\text{Fe}^{\text{III}}$  железа (II), которое могло образоваться под действием исследуемого образца как восстановителя, затем нагревают до 40—50 °C и титруют стандартным раствором железо-аммонийных квасцов. По расходу рабочего раствора известной молярности находят число миллимолей непрореагировавшего ЭДТА. Вычитая полученную величину из общего числа миллимолей введенного ЭДТА и умножая разность на 3, находят число мг-экв негидролизованного  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , содержавшегося во взятой навеске катионита.

Смесь Al-формы катионитов с растворами KCl и ЭДТА нейтрализуют 1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  по индикаторной бумаге, смоченной метиловым красным, приливают 3 мл 1 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 1 мл 2%-ного раствора сульфосалицилата натрия и оттитровывают несвязанный ЭДТА раствором железо-аммонийных квасцов с  $\text{pH}=2,5$  до появления не исчезающей в течение 5 мин красновато-коричневой окраски.

Для Ca- и Mg-форм обоих катионитов и Al-формы КУ-2 описанный метод дал значения обменной емкости, хорошо совпадавшие с полученными алкалометрическим титрованием тех же катионитов после их перевода в H-форму. Для указанных случаев комплексонометрический способ по воспроизводимости результатов не уступал алкалометрическому. Для Fe-форм обоих катионитов комплексонометрическим методом установлено более высокое зна-

чение обменной емкости, чем алкалиметрическим, так как исследуемые образцы в качестве противоионов имели гидролизированные частицы  $\text{Fe}(\text{OH})_x^{(3-x)+}$  с повышенным относительно негидролизованного катиона значением эквивалентной массы. Повышенное значение обменной емкости катионита КУ-1 по алюминию [274] объясняют участием в связывании его ионов не только сульфогрупп, но и фенольных гидроксильных. В принципе описанный комплексонометрический метод можно применить для анализа любых солевых форм, противоионы которых титруются ЭДТА.

Динамические методы в аппаратном оформлении значительно сложнее статических и требуют большего расхода времени и реактивов для получения искомого результата. Тем не менее ими широко пользуются для определения полной и динамической обменной емкости, для оценки эксплуатационных и, в частности кинетических, свойств ионитов, для измерения коэффициентов диффузии. Определение одной только полной обменной емкости этими методами может быть оправдано лишь при исследовании ионитов со смешанными функциями, так как возможность чередования потоков растворов различного состава облегчает выполнение анализа. В качестве примера приведем динамический метод определения обменной емкости сульфогрупп различных марок [276], являющихся полифункциональными катионитами.

Для выполнения анализа определенную навеску или объем (например, 20—25 см<sup>3</sup>) сорбента вводят в хроматографическую колонку диаметром 10 мм, переводят пропусканьем 2—3 н. раствора HCl в H-форму, промывают водой до нейтральной реакции фильтрата по метиловому оранжевому, пропускают 250 мл 5%-ного раствора NaCl и титруют аликвотную часть полученного раствора 25 мл 0,1 н. раствора NaOH по метиловому оранжевому. Затем через колонку пропускают несколько порций по 50 мл того же раствора до тех пор, пока расход едкого натра на титрование 5 мл фильтрата не станет меньше 0,5 мл. По суммарному расходу щелочи на титрование всех фракций фильтрата рассчитывают обменную емкость сорбента по сильнокислотным группам. После завершения замещения ионов H<sup>+</sup> в этих группах через колонку пропускают 250 мл 1%-ного раствора Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, собирая фракции с учетом вышеуказанных критериев и титруя их 0,1 н. раствором щелочи по фенолфталеину. По результатам титрования вычисляют обменную емкость сорбента по слабокислотным группам.

Этим же методом можно определить обменную емкость монофункциональных карбоксильных катионитов, но в подобном случае проще вести анализ в статических условиях, применяя метод, описанный в работе [270].

Выходные кривые удобно снимать на установке, изображенной на рис. 7, в, дополненной двумя емкостями для регенерирующего раствора и воды, присоединенными через трехходовые краны. Такая конструкция облегчает регенерацию катионита и повторение опыта для получения контрольных результатов. Следуя рекомен-

дации ГОСТ 10895—64, можно использовать колонку диаметром  $25 \pm 1$  мм и высотой не менее 600 мм. В качестве резервуаров для растворов (часто называемых напорными склянками) удобны бутылки с нижним тубусом. Горло напорных склянок герметично закрывают резиновой пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой, которая должна доходить почти до дна емкости. Этим обеспечивается постоянство скорости подачи растворов в систему, достаточное для большинства практических целей. Контроль за скоростью поступления растворов можно осуществить, как указано в работе [277], с помощью калиброванного газового реометра, присоединяемого к стеклянной трубке, которая введена в напорную емкость. Для сбора фракций применяют калиброванные цилиндры или мерные колбы; при высоких требованиях к точности емкости калибруют общепринятыми методами.

Подготовка к снятию выходных кривых сводится к следующему. В колонку, заполненную водой на 1—2 см выше пористого фильтра 4 (рис. 7, в), вводят 35—50 г или 50 см<sup>3</sup> ионита в состоянии предельного набухания. Слой ионита покрывают тампоном из стеклянной ваты, закрывают резиновой пробкой или шлифом с отводной трубкой и приступают к пропусканию раствора электролита, вытесняющего противоионы сорбента, сразу же устанавливая желаемую линейную скорость фильтрации.

Выходную кривую только по сульфогруппам снимают по растворам различных негидролизующихся солей, выбираемых в соответствии с задачами эксперимента; по ГОСТ 10895—64 применяют 0,01 н. раствор  $\text{CaCl}_2$ . Для многих целей выгоднее применять 0,02 н. раствор соли, чтобы сократить продолжительность анализа. Первые порции фильтрата с нейтральной реакцией по метиловому оранжевому отбрасывают, а после этого приступают к отбору фракций объемом 100 или 200 мл, в зависимости от числа необходимых экспериментальных точек. Из каждой фракции берут аликвотную часть для титрования 0,01 н. раствором  $\text{NaOH}$  по метиловому оранжевому или смешанному индикатору, приготовленному растворением 80 мг метилового красного и 160 мг метиленового голубого в 100 мл 50%-ного этанола. По результатам титрования вычисляют число мг-экв ионов  $\text{H}^+$  в каждой фракции; снижение их концентрации указывает на проскок. По содержанию ионов  $\text{H}^+$  во всех фракциях до проскока рассчитывают ДОО (см. гл. I, § 3).

Более точно проскок можно фиксировать, периодически делая капельные пробы на ион кальция. Для этого к раствору пробы фильтрата, подщелоченному аммонийным буферным раствором, добавляют кислотный хром темно-синий. Тогда ДОО находят по общему содержанию ионов  $\text{H}^+$  в том объеме раствора, который был собран до появления ионов кальция в фильтрате. Найденное значение приводят к 1 л катионита. Затем продолжают сбор очередных фракций и титрование аликвотных частей, применяя в качестве титранта сначала 0,01 н., а потом 0,005 н. растворы  $\text{NaOH}$ . Когда расход щелочи на титрование аликвотной части и соот-

ветствующего объема исходного раствора  $\text{CaCl}_2$  станет одинаковым, опыт прекращают. По суммарному содержанию кислоты во всех фракциях рассчитывают ПДОЕ и ОДОЕ (см. гл. I, § 3).

После окончания опыта катионит регенерируют, пропуская 5%-ную соляную кислоту со скоростью 2—3 мл/(см<sup>2</sup>·мин), пока концентрации фильтрата и исходного раствора не сравняются, промывают катионит водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому и снова повторяют опыт, собирая вблизи ранее установленной области проскока более мелкие фракции, например по 25 мл, с целью повышения точности определения ДОЕ. По полученным данным строят выходную кривую в координатах  $C_{H^+} = f(V)$  или  $C_{H^+} = f(N_{\text{экв}})$ , где  $N_{\text{экв}}$  — число эквивалентов замещающих катионов, прошедших через колонку, и графическим интегрированием (см. гл. I, § 3) находят ДОЕ и ПДОЕ.

Аналогично определяют ДОЕ и ПДОЕ слабокислотных катионитов, но в этом случае через колонку пропускают 0,1 н. раствор  $\text{NaOH}$ , собирая фракции по 100 мл и индицируя проскок по появлению окраски добавляемого к фильтрату фенолфталеина. После проскока собирают фракции по 50 мл и их аликвотные части титруют сначала 0,01 н., а затем 0,1 н. растворами  $\text{HCl}$  по фенолфталеину. В остальном поступают так же, как и при определении ДОЕ и ПДОЕ по сульфогруппам. Подробные данные о влиянии условий определения ДОЕ на ее значение имеются в работе [19].

### **Методы определения обменной емкости анионитов**

Для определения полной обменной емкости анионитов в статических условиях предложены следующие методы.

1. Заливают 200—400 мг анионита в ОН-форме 50 мл 10%-ного раствора  $\text{NaCl}$  и выделившуюся в результате обмена щелочь титруют без отделения твердой фазы 0,1 н. раствором серной или соляной кислоты по метиловому оранжевому. Применение указанного индикатора сводит к минимуму влияние  $\text{CO}_2$  воздуха на результаты титрования сильноосновных анионитов в ОН-форме, к которым этот метод применим [278].

2. Навеску анионита в ОН-форме около 1 г в расчете на сухое вещество заливают 200 мл 0,1 н. раствора сильной кислоты, выдерживают при периодическом перемешивании 24 ч, фильтруют и аликвотную часть фильтрата титруют 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии смешанного индикатора (см. стр. 151) [68, с. 89]; аналогичный метод рекомендуется ГОСТ 10897—64.

3. Навеску анионита, содержащую 0,6—1,2 мг-экв обменных групп, заливают 30 мл 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  и 10 мл насыщенного раствора  $\text{NaCl}$  для подавления гидролиза образующихся солевых форм слабоосновных групп. Смесь выдерживают при периодическом встряхивании 15—24 ч и, не разделяя фазы, титруют 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  по метиловому оранжевому. Раствор не дотитровывают, если даже при стоянии возвращается окраска кислой фор-

мы индикатора [278]. Методы 2 и 3 использованы для определения обменной емкости анионитов различной основности.

4. В анионитах любой основности обменную емкость определяют по общему содержанию азота методом Пашкова [279]. По полученным данным элементного анализа рассчитывают обменную емкость по содержанию всех активных групп, предполагая, что «неактивного» азота в исследуемом образце нет.

С помощью описанных методов была определена обменная емкость некоторых анионитов (табл. 18).

Таблица 18. Обменная емкость анионитов [278]

Аниониты	Обменная емкость анионитов (в мг-экв на 1 г предельно набухшего вещества), полученная методами			
	1	2	3	4
AB-17	1,42	1,59	1,55	1,63
AB-27	1,85	1,98	1,98	2,04
ЭДЭ-10П	—	2,90	2,98	3,67
АН-2Ф	—	4,55	4,66	5,77

Как видно из табл. 18, методы 2—4 применительно к сильноосновным анионитам дают довольно хорошо совпадающие результаты, но для серийных определений из соображений удобства и скорости нужно предпочесть метод 3. Метод 1 по сравнению с ними дает несколько заниженные результаты, что объясняется присутствием в исследованных анионитах слабоосновных обменных групп, образовавшихся за счет деградации четвертичных аммониевых оснований (см. гл. I, § 8) при хранении. Этот метод можно применять для определения полной обменной емкости монофункциональных сильноосновных анионитов, еще не затронутых деградацией.

Для полифункциональных анионитов ЭДЭ-10П и АН-2Ф все титриметрические методы дают значительно меньшие значения обменной емкости, чем расчет по данным элементного анализа (метод 4). Следовательно, сопоставляемые методы 2 и 3 на самом деле дают не полную, а статическую обменную емкость, зависящую от равновесной концентрации кислоты в условиях определения. С увеличением избытка кислоты по отношению к количеству введенных обменных групп обменная емкость возрастает, так как в реакцию вступают амины с постепенно уменьшающейся основностью. Однако для их полного охвата при титровании в водных средах необходим столь значительный избыток кислоты, при котором не обеспечивается нужная точность анализа.

Более надежен для определения полной обменной емкости метод неводного титрования [280], который сводится к следующему. Навеску ионита, содержащую 0,3—0,4 мг-экв обменных групп,

осторожно кипятят 20 мин в ледяной уксусной кислоте, чтобы обеспечить набухание образца. Затем смесь охлаждают, добавляют каплю 0,5%-ного раствора кристаллического фиолетового в том же растворителе и приливают 0,1 н. раствор хлорной кислоты в ледяной уксусной до изменения окраски индикатора. Полученную смесь помещают в термостат при 100 °С, периодически добавляя титрант до тех пор, пока окраска не будет оставаться неизменной в течение 1 ч стояния при 100 °С. Для контроля смесь выдерживают в течение ночи при 40 °С, окраска при этом не должна измениться. Результаты анализа с применением описанного метода в пределах  $\pm 5\%$  совпадают с расчетами по содержанию азота, найденному по Дюма. Эта степень приближения для остальных методов определения полной обменной емкости слабоосновных анионитов в статических условиях недостижима.

Таким образом, нельзя принимать без оговорок методы раздельного определения функциональных групп сильно- и слабоосновного характера при их совместном присутствии [68, с. 90; 278, с. 308]. Для этого можно рекомендовать метод анализа, начинающийся с промывания навески анионита шестью порциями 10%-ного раствора NaCl по 5 мл каждая. Их выдерживают в контакте с ионитом по 3—5 мин. отделяют декантацией, соединяют в колбе Эрленмейера и смесь гитруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором HCl по метиловому оранжевому. По результатам титрования рассчитывают содержание сильноосновных групп во взятой навеске. Затем ту же пробу анионита заливают 0,1 н. раствором HCl и определяют обменную емкость по слабоосновным группам, пользуясь методом 3.

Солевые формы анионитов ввиду их более высокой термостабильности и полной устойчивости к действию CO<sub>2</sub> воздуха гораздо удобнее для определения обменной емкости анионитов, чем гидроксильные. Применительно к анионитам в Cl-форме наиболее удобен прямой метод, основанный на вытеснении подвижных ионов действием раствора сульфата калия и аргентометрическом титровании ионов Cl<sup>-</sup> по Мору без отделения раствора от твердого сорбента [281]. Для выполнения анализа 200—300 мг анионита заливают 25 мл 10%-ного раствора сульфата калия, некоторое время выдерживают при периодическом перемешивании (3—5 мин в случае образцов с низкой и до 2 ч — с высокой степенью сшивания), добавляют 3—6 капель (не больше) насыщенного раствора хромата калия и медленно титруют ионы Cl<sup>-</sup>, вытесненные в жидкую фазу, 0,1 н. раствором нитрата серебра до появления устойчивой красной окраски. Описанным методом были исследованы аниониты различной основности, переведенные в Cl-форму пропусканием через колонку 0,5 н. раствора HCl и затем отмытые от избытка кислоты 0,01 н. раствором HCl.

Для сравнения был выполнен анализ по методу Фишера-Кунина [282], основанному на промывании навески анионита в Cl-форме раствором сульфата натрия и последующем определении ионов

Таблица 19. Обменная емкость анионитов в Cl-форме

Анионит	Обменная емкость (в мг-экв на 1 г анионита в состоянии предельного набухания) по методу работы	
	[281]	[282]
AB-17×6	2,06	2,02
ЭДЭ-10П	1,87	1,84
АН-2Ф	2,39	2,41

хлора в фильтрате по Мору. Полученные результаты приведены в табл. 19.

Как показывают данные табл. 19, сопоставляемые методы для анионитов любой основности дают хорошо совпадающие результаты, но метод, рекомендуемый в работе [281], выгодно отличается простотой и быстротой выполнения анализа. Однако для полифункциональных анионитов оба метода дают сильно заниженные результаты. Так, содержание ионов  $\text{Cl}^-$  в 1 г анионита ЭДЭ-10П в расчете на обезвоженное вещество по данным метода [281] составляет 5,88 мг-экв, а по данным элементного анализа оно должно быть 7,74 мг-экв. Если же анионит промыть после его перевода в Cl-форму не 0,01 н. раствором  $\text{HCl}$ , а безводным ацетоном, то указанный метод дает обменную емкость 7,45 мг-экв/г, сравнительно мало отличающуюся от ее значения, вычисленного по данным элементного анализа. Следовательно, для получения корректных результатов необходимо свести к минимуму гидролиз солевых форм слабоосновных групп. Поэтому кислоту, применявшуюся для регенерации, нужно отмывать неводными растворителями. При соблюдении этого условия метод [281] дает достаточно точные и хорошо воспроизводимые результаты: стандартное отклонение определения обменной емкости анионита ЭДЭ-10П в серии из 8 измерений составляет 0,011.

Для анионитов со смешанными функциями в Cl-форме Штамберг [283] разработал надежный метод отдельного определения обменных групп различной основности в динамических условиях. В основе его метода лежит известное предположение о том, что в разбавленном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  ионы  $\text{NH}_4^+$  обмениваются на ионы  $\text{Cl}^-$ , связанные с фиксированными ионами слабоосновных групп [282, 284]. Однако в отличие от своих предшественников Штамберг учел возможность одновременного замещения на гидроксильные группы части  $\text{Cl}^-$ -ионов солевой формы сильноосновных групп и ввел в связи с этим соответствующую поправку.

Для выполнения анализа к 3—5 см<sup>3</sup> набухшего ионита добавляют 250 мл 2%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , выдерживают 1 ч при периодическом перемешивании, затем раствор щелочи заменяют, повторяя все операции 3 раза. Анионит отмывают от щелочи 4—5 порциями воды по 250 мл, не содержащей  $\text{CO}_2$ . Затем с помощью

мерного цилиндра с 1 мл воды отбирают точно 2 см<sup>3</sup> анионита, переносят в предварительно взвешенную колонку с колпачком (рис. 28) и через нее пропускают 200 мл 7%-ного раствора HCl со скоростью 7 мл/мин. После этого кислоту сливают до уровня анионита и промывают смолу этанолом до отрицательной реакции на ионы Cl<sup>-</sup>. Через полученный анионит в Cl-форме пропускают 50 мл 1%-ного раствора NH<sub>4</sub>OH и сразу же — 200 мл воды со скоростью 7 мл/мин, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью

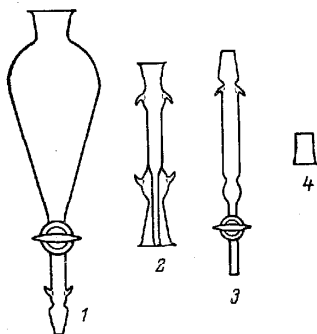


Рис. 28. Прибор для определения обменной емкости анионитов [283]:

1 — воронка для растворов; 2 — соединительная часть между колонкой и воронкой; 3 — колонка; 4 — колпачок.

250 мл. Аликвотную часть этого раствора 100 мл титруют (после добавления азотной кислоты) 0,1 н. раствором нитрата серебра с потенциометрической индикацией точки эквивалентности и по расходу титранта, приведенному к общему объему всей пробы (250 мл), рассчитывают количество ионов Cl<sup>-</sup>, вытесненное из всех слабоосновных и части сильноосновных групп (расход А).

Затем через колонку пропускают 200 мл 4%-ного раствора сульфата натрия, собирают фильтрат в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют до метки водой. На анализ берут 100 мл раствора, титруют 0,1 н. раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, приводят расход к общему объему пробы, получая количество OH-групп, замесившее ионы Cl<sup>-</sup> в со-

левой форме сильноосновных групп на предыдущей стадии (расход Б). Другую аликвотную часть (100 мл) того же раствора титруют 0,1 н. раствором AgNO<sub>3</sub> и рассчитывают остаточное содержание ионов Cl<sup>-</sup> в сильноосновных группах (расход В). Тогда общее содержание обменных групп во взятом анионите равно  $A+B$ , слабоосновных групп —  $A-B$ , сильноосновных групп —  $B+B$ . Все определения, начиная с регенерации 7%-ной соляной кислотой, повторяют 3—4 раза до получения совпадающих результатов, а затем переводят анионит кислотой той же концентрации в Cl-форму, промывают этанолом, высушивают вместе с колонкой до постоянной массы при 105 °С, закрывают колпачком и красном, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. По найденному содержанию различных обменных групп в загруженном количестве анионита, а также его массе и объему находят соответственно весовую и объемную емкость. Результаты определения обменных групп в трех анионитах приведены в табл. 20.

Как показывают данные табл. 20, оба метода дают совпадающие значения ПОЕ. По сильноосновным группам методом [282]



**Таблица 20. Обменная емкость сильноосновных анионитов Анекс S8-D и S8-TM и среднеосновного РА**

Определяемая емкость	Обменная емкость (в мг-экв/г) различных анионитов Анекс, полученная разными методами					
	S8-D		S8-TM		РА	
	[282]	[283]	[282]	[283]	[282]	[283]
По слабоосновным группам	1,363	0,050	0,780	0,045	10,27	9,11
По сильноосновным группам	1,990	3,400	3,155	3,890	0,00	1,19
Полная обменная емкость	3,353	3,450	3,935	3,935	10,27	10,30

получены заниженные, по слабоосновным группам — завышенные значения обменной емкости. Метод [283] дает наиболее корректную оценку обменных свойств анионитов, не уступает по скорости способу Фишера-Кунина [282] и проще варианта Вильсона [294].

Выходные кривые для анионитов удобно снимать на установках, изображенной на рис. 7, 8, подготовив ее к работе согласно описанию на стр. 151. В качестве дополнительных предосторожностей при работе с сильноосновными анионитами нужно иметь в виду быстроту манипулирования и применение воды, не содержащей  $\text{CO}_2$ , чтобы предотвратить переход гидроксильной формы в карбонатную. С той же целью напорную склянку защищают трубкой с аскаритом или натронной известью. Если выходные кривые снимают по 0,01 н. раствору  $\text{NaCl}$ , который фильтруют со скоростью 4—6 мл/(см<sup>2</sup>·мин), то фракции фильтрата по 100—200 мл титруют 0,01 н. раствором  $\text{HCl}$  по смешанному индикатору (ГОСТ 10895—64) или, лучше, метиловому оранжевому. После регенерации анионита 5%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , подаваемым со скоростью 4—8 мл/(см<sup>2</sup>·мин), и промывания колонки водой до нейтральной реакции выходную кривую снимают повторно. Если выходные кривые снимают по 0,1 н. раствору  $\text{HCl}$ , то ее фильтруют со скоростью 8 мл/(см<sup>2</sup>·мин), собирая фракции по 50—100 мл и фиксируя пропуск по метиловому оранжевому. Первые фракции после проскока титруют 0,01 н., последующие 0,1 н. раствором едкого натра по фенолфталеину. После регенерации и промывки выходную кривую снимают повторно, как и в предыдущих случаях уменьшая объем фракций вблизи проскока. Тем же способом снимают выходные кривые для слабоосновных анионитов, но для регенерации перед повторным испытанием применяют 2%-ный раствор  $\text{NaOH}$ .

### **Определение обменной емкости амфотерных ионитов**

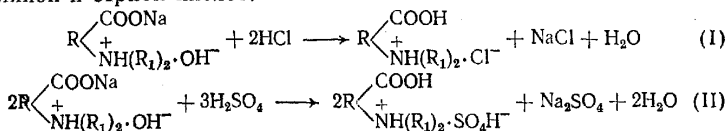
Обменную емкость амфотерных ионитов определяют преимущественно в статических условиях, применяя различные возможные комбинации ионных форм исследуемых образцов.

Если катионообменные группы находятся в Н-форме, а азотсодержащие — в Cl- или SO<sub>4</sub>-форме, то для определения обменной емкости полиамфолита применяют метод [285], основанный на взаимодействии исследуемого образца с избытком щелочи и последующем анализе фильтрата, в котором непрореагировавшее основание определяют ацидиметрическим, хлор-ионы — меркуриметрическим, сульфат-ионы — бариметрическим титрованием.

Для анализа 1 г ионита заливают 100 мл 0,1 н. раствора NaOH, выдерживают при периодическом помешивании сутки, фильтруют и для указанных видов титрования берут аликвотные части объемом соответственно 25 и 5 мл. Первую титруют 0,1 н. раствором HCl и по расходу титранта и объему раствора щелочи, введенной в опыт, находят потребление щелочи на реакцию с Н-формой катионообменных и Cl-формой анионообменных групп. Введение поправки на неполноту отмывки реагентов, рекомендуемое авторами, на наш взгляд, совершенно неоправдано. Для определения содержания ионов Cl<sup>-</sup> вторую аликвотную часть подкисляют добавлением 2 мл 2 н. раствора HNO<sub>3</sub> и титруют 0,1 н. раствором нитрата ртути(II) по дифенилкарбазону. В случае анализа сульфатной формы анионообменивающих групп полиамфолитов к аликвотной части фильтрата (2 мл) добавляют 2 мл 50%-ного раствора CH<sub>3</sub>COOH, 25 мл этанола и титруют 0,05 н. раствором нитрата бария по смешанному индикатору, который готовят из 0,025%-ного раствора метиленового голубого и 0,2%-ного спиртового раствора торона в соотношении 2 : 1. Вычитая число миллиграмм-эквивалентов ионов Cl<sup>-</sup> или SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, из ранее найденного потребления щелочи, в том же выражении находят содержание катионообменивающих групп. Описанный метод дает статическую обменную емкость.

Более полный охват обменных групп достигается при использовании метода венгерских авторов [286], recommending раздельное определение противоионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>. Часть исследуемого образца обрабатывают раствором соляной кислоты, промывают спиртом, а затем титруют 0,01 н. раствором щелочи, считая, что в этих условиях ионы Cl<sup>-</sup> анионообменивающих групп не вступают в обмен. Другую часть образца обрабатывают щелочью, промывают спиртом и ОН-форму анионообменивающих групп титруют 0,01 н. раствором HCl.

Если катионообменивающие группы полиамфолита находятся в солевой форме, а анионообменивающие — в гидроксильной форме, то обменную емкость можно определить по методу Зелениной и Шемякина [287], основанному на различии стехиометрии сорбции соляной и серной кислот:



Для выполнения анализа 1 г полиамфолита (в расчете на сухое вещество) заливают в одной колбе 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$ , в другой — 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После суток стояния при периодическом перемешивании смесь фильтруют и аликвотные части фильтратов по 25 мл титруют 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  по индикатору, приготовленному смешением равных объемов 0,2%-ного раствора метилового красного и 0,1%-ного метиленового голубого в спирте. По расходу титранта и количеству загруженной кислоты рассчитывают статическую обменную емкость по 0,1 н. соляной кислоте ( $\text{COE}_1$ ) и 0,1 н. серной кислоте ( $\text{COE}_2$ ). По найденным значениям вычисляют  $\text{COE}$  по катионообменивающим группам в солевой форме  $\text{COE}_k = 2\text{COE}_1 - \text{COE}_2$  [см. уравнения (I) и (II)] и по анионообменивающим группам  $\text{COE}_a = \text{COE}_2 - \text{COE}_1$ . В последний расчет вводится поправка на «статическую обменную емкость по дистиллированной воде», которая нам представляется излишней.

Полученный метод применен для исследования полиамфолитов, содержавших карбоксильные или фосфоновые группы, и дал значения обменной емкости, хорошо согласовавшиеся с вычисленными по результатам элементного анализа. Судя по этому критерию, найденные величины  $\text{COE}$  приближаются к значениям полной обменной емкости по соответствующим группам.

Для контроля электрохимической регенерации полиамфолитов предложен метод определения емкости в динамических условиях [151], который сводится к фильтрованию через 2 см<sup>3</sup> исследуемого ионита, загруженного в колонку, 0,1 н. раствора  $\text{NaCl}$  и последующему ацидиметрическому титрованию, а затем определению ионов  $\text{Cl}^-$  в аликвотных частях фильтрата. Данных для оценки этого метода в работе не имеется.

### § 3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ

Общепринятым для определения обменной емкости является потенциометрический метод, с помощью которого обычно снимают кривые титрования и находят искомую величину по положению скачка  $\text{pH}$ .  $\text{pH}$ , как правило, определяют по потенциалу стеклянного электрода, измеряемому по отношению к хлорсеребряному. Погрешности этого индикаторного электрода удаётся снизить подбором подходящего индифферентного электролита и титранта (например, использовать вместо  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaOH}$  хлорид калия и едкое кали). Их можно избежать полностью, если воспользоваться платиновыми электродами, уже нашедшими применение для количественного определения функциональных групп в полимерах [288]. Чтобы свести к минимуму погрешности за счет суспензионного эффекта (см. стр. 37), к которому особенно чувствителен каломельный электрод [289], рекомендуется измерять  $\text{pH}$  на фоне достаточно концентрированных растворов индифферентного электро-

лита и без крайней необходимости не пользоваться тонкоизмельченными нопитами.

Всю серию измерений кривых потенциометрического титрования, выражающих зависимость рН от объема или числа миллиграмм-эквивалентов добавленного титранта, нужно вести при постоянном значении ионной силы раствора, а этого легче всего достигнуть путем применения для титрования растворов щелочей или кислот, приготовленных на фоне индифферентного электролита определенной концентрации. Естественно, что индифферентный электролит, вводимый в ячейку для титрования вместе с ионитом перед добавлением титранта, должен быть той же природы и иметь ту же концентрацию. Все фиксируемые значения рН должны отвечать состоянию равновесия в системе.

Если исследуемый ионит содержит два или большее число типов функциональных групп, то стремятся снять соответствующую каждой из них ветвь кривой титрования. Возможность отдельного определения функциональных групп, как и в случае водных растворов кислот и оснований, зависит от различия их  $pK$ . Там, где оно недостаточно для полного разрешения ветвей, применяют методы неводного титрования катионитов [290] и анионитов [291].

Кривые потенциометрического титрования ионитов с плотной структурой пространственной сетки или малоионизированными функциональными группами снимают методом многих навесок. В 10—20 мерных колб емкостью 100 мл вводят возрастающие через 5—10 мл объемы 0,5 н. раствора KCl, по 1 г исследуемого ионита (в расчете на сухое вещество) и недостающие до 100 мл объемы титранта — 0,15 н. раствора KOH (для катионитов) или 0,15 н. раствора HCl (для анионитов) в 0,5 н. растворе KCl. Смеси периодически перемешивают до достижения состояния равновесия и затем измеряют рН; время, необходимое для установления равновесия, целесообразно определить заранее. Для контроля правильности полученного значения смеси выдерживают еще сутки и измерение повторяют.

Кривые титрования ионитов, быстро обменивающих свои противоионы (сильнокислотные катиониты, сильноосновные аниониты), даже на холоду удобнее снимать методом одной навески, который требует гораздо меньшего расхода исследуемого полимера и обеспечивает значительную экономию времени. Если реакция с титрантом идет при повышенной температуре, метод можно распространить на любые иониты, термостойкие в условиях эксперимента.

Наиболее надежен для измерений рН при повышенной температуре специальный стеклянный электрод ЭСЛ-11Г-0,5, которым укомплектован потенциометр рН-340. Измерения точек кривых потенциометрического титрования проводят в ячейке, представляющей собой толстостенную склянку емкостью 250 мл с пробкой и введенным в нее стеклянным и хлорсеребряным электродами, термометром, газовыводной и газоотводной трубками. В ячейку на-

ливают 150 мл 0,5 н. раствора КСl, продувают небольшой ток воздуха (освобожденного от  $\text{CO}_2$  с помощью трубки с аскаритом), чтобы обеспечить изоляцию системы; для большей надежности газотводную трубку соединяют со склянкой Дрекселя с водой. Через несколько минут в ячейку вводят точную навеску нопита (приблизительно 1,5 г), включают магнитную мешалку и нагревают смесь до температуры опыта.

Нагрев и термостатирование осуществляют с помощью нагревателя магнитной мешалки, к которому подводят регулируемое напряжение. К нагретой смеси из бюретки, кончик которой через пробку введен в ячейку, подают последовательными порциями 0,25 н. раствор титранта (НСl для анионитов и КОН для катионитов) в 0,5 н. растворе КСl, каждый раз фиксируя равновесные значения рН. Электроды вводят только на время измерения после отстаивания суспензии и осветления раствора, а затем вынимают, промывают из шприца небольшим количеством свежeproкипяченной воды, компенсирующим потери жидкости на испарение, а ячейку закрывают пробкой с термометром и продолжают перемешивание. Как было установлено при титровании карбоксильных катионитов, равновесие обмена в исследованном интервале рН при 80 °С устанавливается за 1,5—2 ч. В этих условиях предварительное измельчение катионита не обязательно, но при титровании на холоду к нему нередко приходится прибегать для ускорения реакции обмена.

Потенциометрическое титрование в смешанных средах из-за малой скорости установления ионообменного равновесия резко замедляется. В этом частном случае Савицкая и Брунс [50] рекомендуют для ускорения работы предварительно *нейтрализовать* одинаковые навески катионита рассчитанными количествами водного раствора основания. После окончания обмена, длящегося 1—2 суток, водную фазу удаляют и каждую навеску заливают определенным объемом смешанного растворителя, содержащего нейтральную соль в заданной концентрации, а затем измеряют рН каждые 1—2 дня до установления равновесия. По полученным данным строят кривые потенциометрического титрования. Чтобы убедиться в равновесном характере полученных данных, авторы снимали соответствующие кривые для катионитов в Na-форме, которые должны быть зеркальным изображением кривых для H-формы, если растворитель в сопоставляемых случаях имеет одинаковый состав.

При расчете обменной емкости положение скачка на кривой потенциометрического титрования более точно обнаруживается в координатных осях  $(\Delta\text{pH}/\Delta V) = f(V)$  (где  $\Delta\text{pH}$  — изменение рН в результате добавления  $\Delta V$  мл титранта). По положению максимума на дифференциальной кривой находят расход титранта, отвечающий полному замещению противоионов, т. е. точке эквивалентности. Найденную величину при титровании слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов нужно исправить с учетом того,

что не весь титрант расходуется на нейтрализацию активных групп. Это можно сделать потенцированием величины рН и приведением найденной концентрации ионов титранта к объему жидкой фазы или же применением метода Никольского, согласно которому на график вместе с кривой потенциометрического титрования наносят другую кривую, полученную тем же способом, но в отсутствие ионита. Расстояние по горизонтали между точками этих кривых, отвечающими одинаковым значениям рН, соответствует обменной емкости по данному иону при этом рН, т. е. так называемой рабочей емкости (см. стр. 46). В точке эквивалентности рабочая емкость равна полной обменной емкости ионита по данному виду функциональных групп.

Для определения обменной емкости по единственному измерению рН предложен метод [292], основанный на реакции обмена между катионитом в Н-форме и раствором ацетата натрия и последующем потенциометрировании образовавшегося равновесного ацетатного буферного раствора. Он применим только к катионитам с сильнокислотными активными группами и по сравнению с химическими методами не дает ни выигрыша времени, ни дополнительной информации.

Сравнительная оценка потенциометрических и химических методов определения обменной емкости сильнокислотных катионитов сделана в работе [293]. Следует отметить, что метод кривых потенциометрического титрования связан с большими затратами труда, но позволяет определить не только обменную емкость ионитов, но и рК их функциональных групп.

Вторым по значению инструментальным методом определения обменной емкости является кондуктометрическое титрование [294, 295], осуществляемое в той же аппаратуре, которая используется в количественном анализе растворимых кислот и оснований. Некоторые авторы [294] придают особое значение кондиционированию исследуемых ионитов как важному фактору, определяющему воспроизводимость результатов измерения. По-видимому, для этой цели можно использовать вышеописанные методы (см. гл. II, § 3), но в работе [284] для катионита КУ-2 считается достаточной обработка 2 н. раствором соляной кислоты в течение 6—7 ч. Промытый ионит доводят до воздушно-сухого состояния, отбирают фракцию с диаметром зерен  $< 0,2$  мм, определяют влажность и берут навеску 0,1—0,2 г, которую вводят в ячейку для кондуктометрического титрования с 50 мл воды или 0,015 н. раствором КСl. Катиониты в Н-форме титруют 0,05—0,1 н. раствором КОН, аниониты в ОН-форме — раствором НСl той же концентрации, добавляя титранты порциями по 0,25—1,00 мл с интервалами 3, 5 или 10 мин (в зависимости от типа ионита) и перемешивая смесь механической мешалкой со скоростью до 200 об/мин.

Как показано в работе [295], слабокислотные функциональные группы в катионитах со смешанными функциями не мешают определению сульфогрупп. Карбоксильные катиониты титруются даже

с большей точностью, чем потенциометрическим методом, так как излом на кривых кондуктометрического титрования обозначается вполне четко. Хорошо титруются и аниониты различной основности (ЭДЭ-10П, АВ-17). Максимальные отклонения от средних значений обменной емкости исследованных ионитов не превышают 2%, причем между кондуктометрическим и другими методами отмечено хорошее совпадение.

Несколько более точные результаты определения обменной емкости получены методом высокочастотного титрования [296], который по чувствительности превосходит кондуктометрическое титрование и не требует непосредственного контакта электродов с исследуемой системой. Образцы катионитов в Н- или анионитов в ОН-форме, отмытые водой до нейтральной реакции, помещают в пробирку, чтобы их уровень выступал за пределы верхнего электрода, приливают воду, уплотняют обычным способом и проводят измерение. Искомую величину находят по результатам измерения с помощью калибровочного графика. Высокочастотное титрование и классические химические методы дают хорошо совпадающие значения обменной емкости катионитов и анионитов. Этот метод интересен и тем, что он может быть использован для контроля реакции хлорметилирования сополимеров стирола и дивинилбензола.

Для определения обменной емкости применяют также кулонометрию [297], ЯМР [298], метод изотопного разбавления [299] и измерение теплоты нейтрализации [300]. Некоторое практическое значение для микро- и ультрамикроопределения обменной емкости может иметь кулонометрический метод и метод изотопного разбавления. Для изучения ионообменных процессов в динамических условиях наиболее удобны методы кондуктометрии [277] и высокочастотного титрования [301].

#### § 4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ

Общепризнанным и основным методом определения констант ионизации ионообменных материалов является потенциометрическое титрование. Надежность этого метода зависит в основном от тщательности очистки ионита, точности определения обменной емкости, соблюдения равновесия между твердой и жидкой фазами при измерениях рН, правильности юстирования пары стеклянный — каломельный электроды.

Очисткой должно быть достигнуто полное удаление всех примесей кислотно-основного характера и получение моноионной формы ионита, чаще всего Н-формы катионита и ОН-формы анионита (см. с. 82). При подготовке сильноосновных анионитов в ОН-форме нужно избегать их контакта с  $\text{CO}_2$  воздуха, растворенной угольной кислотой или ее солями, чтобы не допустить образования примеси карбонатной формы. Для этого растворы щелочей рекомендуется готовить с применением веществ, не содержащих карбонатов и дистиллированной воды, прокипяченной в течение

15—20 мин и сохраняемой после кипячения в емкости, защищенной аскаритовой трубкой. Все операции с анионитом, подготовленным таким образом, необходимо выполнять очень быстро и по возможности в атмосфере газа, не содержащего  $\text{CO}_2$ . Конечно, подготовка слабоосновных анионитов и манипулирование с ними указанных предосторожностей не требует [53].

Если Н- или ОН-формы ионитов содержат противоионы, связанные с фиксированными ионами ковалентной связью, то для ускорения определения  $pK$  рекомендуется [302] использовать солевые формы, быстрее взаимодействующие с титрантом. Нередко к титрованию солевых форм прибегают как к дополнительному средству проверки обратимости (стр. 171).

Неточности в определении полной обменной емкости вносят систематическую ошибку в расчеты степени ионизации образца  $\alpha$  (см. гл. I, § 3), предопределяя неправильность значения  $pK$ , вычисленного по уравнению Гендерсона—Гассельбаха. Этот момент столь же важен, как и строгое соблюдение равновесия в системе ионит — раствор при каждом измерении  $pH$ .

Для исследования можно использовать как обезвоженные, так и гидратированные иониты, но при расчетах  $\alpha$  значения статической (т. е. найденной при данном  $pH$ ) и полной обменной емкостей, определенных независимым экспериментом с помощью вышеописанных методов (см. § 2 настоящей главы), должны быть отнесены к одному и тому же состоянию образца. Некоторые авторы рекомендуют вымачивать ионит в течение 12—60 ч в деионизованной воде, но эта процедура не имеет смысла, если кондиционированный и очищенный образец сохранялся во влажном состоянии. Иониты, сохранявшиеся в воде, перед взятием навески освобождают от адгезионной жидкости центрифугированием.

Учитывая очень малую скорость установления равновесия вблизи точки эквивалентности (см. гл. I, § 3), можно ограничиться регистрацией части кривой титрования, например до  $\alpha=0,8$ . Если исследуемый ионит содержит функциональные группы с двумя степенями ионизации, то расчет  $\alpha$  ведут по значениям обменной емкости для каждой из них. Значения  $\alpha$  для ионитов с различными функциональными группами также рассчитывают с учетом полной обменной емкости по каждой из них. В расчеты  $\alpha$  вводится поправка на количество титранта, не связываемого ионитом и находящегося с ним в равновесии в жидкой фазе (см. предыдущий параграф).

Измерения  $pH$  обычно выполняют в статических условиях, выбирая метод одной или многих навесок. Перед измерениями электроды калибруют по буферным смесям, а также растворам кислоты или щелочи, приготовленным с введением того же индифферентного электролита и той же концентрации, что и титрант. Калибровку ведут при предполагаемой температуре измерения потенциометрической кривой.

Применительно к монофункциональным ионитам работу по определению  $pK$  можно значительно сократить, ограничившись изме-



рением нескольких значений рН вблизи точки полунейтрализации [126, с. 484]. В качестве примера приведем в табл. 21 результаты применения этого упрощенного варианта для определения рК титрованием одной навески 1,6000 г карбоксильного катионита КВ-4-10П. Титрование вели при 80 °С согласно описанию на стр. 161, но в качестве титранта применяли 1,030 н. раствор КОН в 0,5 н. растворе КСl. Значения  $\alpha$  находили как отношение числа миллиграмм-эквивалентов добавленной щелочи к общему числу миллиграмм-эквивалентов карбоксильных групп во взятом количестве катионита, составлявшему в данном случае 1,6000 г · 10,24 мг-экв/г, т. е. 16,40 мг-экв. Поправку на не поглощаемую щелочь не вводили, так как даже при наибольшем достигнутом значении рН она составляла 0,03 мг-экв.

По найденным значениям  $\alpha$  и соответствующим им рН строили график зависимости  $pH = f[\lg \{\alpha / (1 - \alpha)\}]$ , а по тангенсу угла наклона полученной прямой (рис. 29) вычисляли значение параметра  $n$  в уравнении (41). Значения рК вычисляли по уравнению (41) и по первоначальной формуле Гендерсона — Гассельбаха (36), в которой  $n$  принимался за 1.

Как видно из табл. 21, все значения рК, вычисленные по уравнению (41), кроме последнего, очень близки между собой и почти совпадают со значением, найденным по длине отрезка, отсекаемого прямой на графике (рис. 29). Результаты расчета по упрощенному уравнению показывают четко заметный ход величины рК в зависимости от степени замещения. Экстраполяцией линейной функции  $pK = f(\alpha)$  на  $\alpha = 0$  получено значение  $pK = 6,25$ , на наш взгляд, наиболее правильно характеризующее кислотно-основные свойства исходного ионита (см. стр. 39).

Таблица 21. Кажущиеся значения рК, рассчитанные по данным потенциометрического титрования

Введено 1,030 н. раствора КОН, мл	рН	$\alpha$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	Значения рК, вычисленные по уравнениям	
					$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	$pK = pH - n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$
3,20	5,94	0,20	0,250	-0,585	6,63	7,13
6,40	6,78	0,40	0,667	-0,176	6,96	7,15
8,00	7,15	0,50	1,0	0,0	7,15	7,15
9,50	7,50	0,60	1,48	0,170	7,33	7,15
12,75	8,65	0,80	4,00	0,602	8,05	7,40

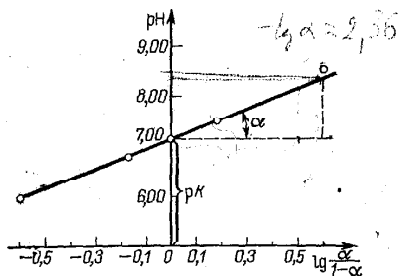


Рис. 29. Зависимость рН равновесного раствора от  $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ .

Результаты потенциометрического титрования анионитов обрабатывают тем же способом, получая значение показателя кажущейся константы протолитического равновесия  $\text{RNH}^+ \rightleftharpoons \text{RN} + \text{H}^+$ , для которого

$$K_{\kappa}^a = \alpha [\text{H}^+]/(1 - \alpha) \quad (99)$$

В случае ионизации в водных средах соответствующее значение  $\text{p}K_{\kappa}^a = 14 - \text{p}K_{\kappa}$ .

Как было показано, более корректный подход к определению  $\text{p}K$  требует введения ряда поправок (см. гл. I, § 3). Наиболее доступное уточнение сводится к использованию соотношения между значениями  $\text{pH}$  ионита и равновесного с ним водного раствора, вытекающее из уравнения Доннана [см. уравнение (38)]. Применяя это уравнение к диализуемым ионам системы, состоящей из анионита в  $\text{Cl}^-$ -форме и добавленного к нему аммонийного буферного раствора, и, заменяя, для простоты, активности концентрациями, а затем подставляя значение  $[\text{H}^+]$  в уравнение (99) и логарифмируя его, получим формулу для расчета  $\text{p}K$  анионитов

$$\text{p}K^a = \text{pH} - \lg[\alpha/(1 - \alpha)] + \lg([\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]) \quad (100)$$

аналогичную уравнению (39). В работе [303] предложен динамический метод определения  $\text{p}K$  анионитов, основанный на использовании уравнения (100). В колонку с обогревом емкостью 30 мл загружают 3—4 мг-экв анионита в  $\text{Cl}^-$ -форме и, установив заданную температуру, пропускают около 20 л буферного раствора с общей концентрацией электролитов 0,1 М и 0,02 М по  $\text{NH}_4\text{OH}$ , триэтанол-амину или пиридину, нейтрализованного до необходимого  $\text{pH}$  соляной кислотой и приведенного к желаемому значению ионной силы добавлением хлорида калия. В течение 2—4 дней устанавливается равновесие, о наступлении которого судят по совпадению  $\text{pH}$  раствора, поступающего в колонку и выходящего из нее. После этого колонку промывают метанолом, элюируют ионы  $\text{Cl}^-$  с помощью 1 М раствора  $\text{NaNO}_3$ , а затем определяют их в элюате. По результатам анализа вычисляют концентрацию ионов  $\text{Cl}^-$  в анионите и значение  $\alpha$ , подставляют ее и остальные известные величины ( $\text{pH}$ ,  $c_{\text{Cl}^-}$ ) в уравнение (100) и рассчитывают  $\text{p}K^a$ . В результате исследования сополимера  $\text{N,N}$ -диметилвинилбензиламина с 3% дивинилбензола этим методом значение  $\text{p}K^a$  при 25; 45 и 65 °C найдено соответственно равным 7,03; 6,39 и 5,98.

Для определения константы ионизации сильноокислотных катионитов типа сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола применен метод ЯМР; найденное значение искомой величины составило 0,7 [304].

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ  
И РАВНОВЕСИЯ ИОННОГО ОБМЕНА****§ 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ  
ИОННОГО ОБМЕНА**

Кинетику ионного обмена исследуют статическим и динамическим методами, основанными на измерении изменений концентрации обменивающихся ионов в фазе раствора или ионита в зависимости от времени. При кинетических исследованиях нужно обращать внимание на следующие моменты. Для опытов берут иониты с гранулами одинакового размера и доводят их до состояния предельного набухания, чтобы избежать наложения кинетики сольватации на кинетику ионного обмена. Это особенно важно для ионитов с малодиссоциирующими активными группами, у которых различие в коэффициентах влагоемкости до и после обмена велико. При внесении сухих ионитов в Н- и ОН-форме в растворы щелочи или кислоты наблюдается неравномерная гидратация гранул смолы снаружи, где уже произошел ионный обмен, и внутри зерен, где первоначально происходит лишь набухание. Набухший ионит центрифугируют (см. гл. III, § 3), быстро берут навески и вводят в термостатированную в пределах  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  ячейку с раствором электролита. Растворы для анализа берут, не допуская попадания гранул в пипетку. Для этого суспензию центрифугируют или же отбирают аликвотную часть раствора стеклянной трубкой длиной 3—4 см и диаметром 4—6 мм с пористым фильтром, соединенным с пипеткой резиновым или полиэтиленовым переходом.

В простейшем статическом методе [126, с. 490] кинетику изучают в термостатированной трехгорлой колбе емкостью 0,5 л с мешалкой, термометром и устройствами для ввода рабочего раствора и отбора проб. В нее вводят 250 мл 0,1 н. раствора электролита, пускают с заданной скоростью мешалку и по достижении постоянной температуры вводят навеску гидратированного ионита, содержащую около 10 мг-экв обменных групп, фиксируя начало реакции. Через определенные промежутки времени, длительность которых определяется типом смолы (для сильнокислотных ионитов это минуты, для слабокислотных — часы или даже сутки), отбирают пробы объемом 5,00 мл и анализируют их соответствующими методами количественного анализа. По данным анализа строят кинетическую кривую в координатах: доля замещенных противоионов от общего числа ионов — корень квадратный из времени опыта. По ходу кривых судят об относительных скоростях ионного обмена.

Хейл и Райхенберг предложили так называемый индикаторный метод [12, с. 78]. Берут равные объемы растворов NaCl с одинаковой ионной силой, но с разным содержанием гидроокиси натрия. Добавляют 2—3 капли бромкрезолового зеленого и вводят одинаковые навески катионитов в Н-форме с известной обменной емкостью, содержание активных групп в которых превышает число мг-экв щелочи. Этот момент принимают за начало опыта. Колбы закрывают и встряхивают до изменения цвета индикатора, т. е. до выделения количества ионов водорода, эквивалентного взятой гидроокиси. В этот момент отмечают время окончания реакции по секундомеру для каждой смеси. Зная общее число обменных групп  $Q_{\infty}$  и количество взятой гидроокиси  $Q_t$ , можно построить кинетическую зависимость  $Q_t/Q_{\infty} = f(t)$ .

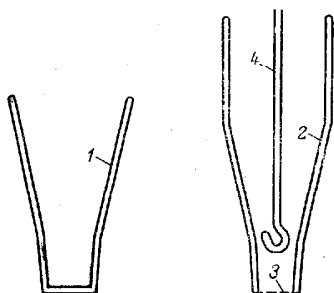


Рис. 30. Прибор для исследования кинетики ионного обмена [305]:  
1 — муфта; 2 — kern; 3 — платиновая сетка; 4 — мешалка.

При необходимости отдельного анализа смолы и раствора опыты выполняют на установках (например, рис. 30), позволяющих легко и быстро отделять фазы друг от друга. Наружная и внутренняя части одного из приборов [305] представляют собой соответственно муфту 1 и kern 2 со шлифами 40/50, изготовленными из стекла пирекс. Муфта имеет сплошное дно, а kern — дно из платиновой сетки 3 с отверстиями 0,3 мм. Для снятия одной кинетической точки навеску смолы помещают на платиновую сетку, приливают 100 мл дистиллированной воды, вводят стеклянную мешалку 4 и перемешивают суспензию 5 мин. После этого добавляют определенный объем раствора электролита, содержащего обменивающиеся ионы в нужной концентрации, считая этот момент времени за начальный. В дальнейшем суспензию перемешивают заданное время, по истечении которого быстро разнимают муфту и kern, через платиновую сетку сливают жидкость и анализируют. Ионит осторожно снимают с экрана и анализируют отдельно, определяя количество поглощенного иона. Погрешность измерений лежит в пределах  $\pm 2\%$ .

Оригинальный прибор описан Крессманом и Китченером [163] (рис. 31). Он представляет собой цилиндр 1 из проволоочной сетки, вставленный в барабан 2, который насажен на вращающуюся ось 3. Цилиндр с ионитом погружается в ячейку с раствором электролита, термостатируемым в пределах  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Под действием центробежной силы раствор засасывается через дно цилиндра 1 и, пройдя через ионит, выталкивается через боковую стенку в цилиндрические отверстия барабана 2, а затем в наружную ячейку. Че-

рез определенные промежутки времени прибор вынимают из ячейки, не останавливая вращения, и отбирают аликвотную часть раствора для анализа; большая скорость отделения раствора от ионита составляет важное достоинство описываемого прибора. Общее содержание обменивающихся ионов в растворе и исследуемом ионите одинаково. Оптимальная скорость вращения — 1000 об/мин.

Для исследования кинетики ионного обмена в статических условиях широко применяют кондуктометрический и потенциометрический методы. Первый был применен Дикелем и Майером, но их

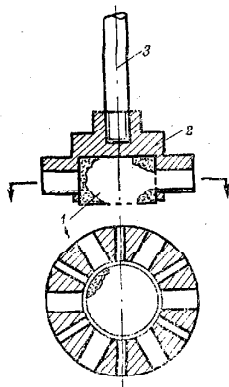


Рис. 31. Схема центробежного устройства для измерения скорости ионного обмена [163]:

1 — цилиндр с ионитом; 2 — барабан; 3 — ось мешалки.

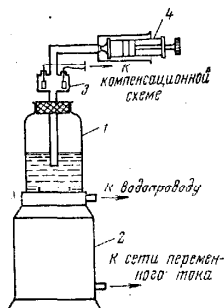


Рис. 32. Кондуктометрическая ячейка для изучения кинетики обмена:

1 — реактор; 2 — магнитная мешалка; 3 — проточная кювета с платинированными электродами; 4 — шприц.

методика была несовершенной [24, с. 280]. Позднее методика была усовершенствована и для изучения кинетики обмена предложен прибор, изображенный на рис. 32. Для исследования берут навески набухших катионитов в Н-форме с размером зерен 1—2 мм, содержащие около 2 мг-экв сульфогрупп, и вводят в реактор 1 200 мл 0,01 н. раствора соответствующего электролита. Суспензию перемешивают при температуре  $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$  магнитной мешалкой 2 с регулируемым водяным охлаждением. К реактору 1 через трубку с фильтром из пористого стекла присоединяется проточная кювета 3 для измерения электропроводности, верхний отвод кюветы соединен со шприцем 4. С его помощью заполняют и опорожняют кювету. Платинированные электроды кюветы присоединяют к компенсационной схеме и через определенные промежутки времени после введения смолы измеряют электропроводность. Перед измерением кювету промывают жидкостью из сосуда 1, а затем делают контрольный отсчет. По найденному сопротивлению с помощью калибровочного графика определяют состав раствора, находяще-

гося в контакте, со смолой. По результатам рассчитывают степень достижения равновесия (в %):

$$F = (c_H / c_H^p) \cdot 100$$

где  $c_H$  — концентрация ионов водорода к моменту  $t$ ;  $c_H^p$  — равновесная концентрация ионов водорода в растворе.

Затем строят график зависимости  $F = f(t)$ . Очень важно, чтобы жидкость в кювете 3 при измерении и снятии калибровочных графиков находилась на одинаковом уровне. При условии термостатирования кюветы описанную установку можно использовать для изучения кинетики при повышенных температурах.

Кондуктометрический метод непригоден для исследования ионного обмена в растворах электролитов с высокой ионной силой из-за малого фонового сопротивления. В этом случае используют потенциометрический метод. Для этой цели можно воспользоваться ячейкой, описанной в гл. VI, § 3. При исследовании обмена в щелочной среде, где потенциал электродной системы сильно зависит от температуры, более высокую точность кинетических измерений может обеспечить установка, в которой тщательное термостатирование реакционного сосуда осуществляют с помощью автоматического водяного термостата [306]. Расчет остаточной концентрации электролита проводят, как описано в гл. VI, § 3.

В экспресс-методе определения кинетических свойств сильно диссоциирующих ионитов [307] ионы  $H^+$ , вытесняемые из катионита в жидкую фазу солевыми растворами с постоянной ионной силой, нейтрализуются щелочью, подаваемой с помощью магнитного клапана автотитратора БАТ-12ЛМ до заданного значения рН. По расходу титранта во времени строят кинетическую кривую. В качестве оптимальных электролитов для катионитов рекомендованы 0,01 н. раствор KCl, для анионитов — 0,025 н. раствор  $Na_2SO_4$ .

Динамические методы исследования кинетики ионного обмена основаны на пропускании раствора электролита через небольшую колонку с 10—100 мг ионита. Обычно электролитом служит соль обменивающегося иона, меченная радиоактивным изотопом, концентрацию которого в фазе смолы измеряют радиометрическим методом через определенные промежутки времени. Методика подробно описана в работе [26].

Для изучения кинетики обмена парамагнитных ионов (меди, марганца, железа) пользуются методом ЭПР [308]. Совсем недавно появилось сообщение о применении рентгенорадиометрического метода для исследования кинетики и динамики ионного обмена [309].

Кроме практически необходимой зависимости  $F = Q_t / Q_\infty = f(t)$  исследователей часто интересует механизм протекания ионного обмена, его лимитирующая стадия. Для этого вышеуказанными методами определяют время половинного превращения [см. уравне-

ния (20—22)] или ставят дополнительные опыты, принимая во внимание изложенное выше (см. с. 27). Пример определения лимитирующей стадии и расчета коэффициента диффузии имеется в работе Конвея [310].

Дадабаев и Мокрышев [311] вывели формулу для расчета коэффициентов диффузии по результатам изучения динамики ионного обмена:

$$D = 0,33 \frac{R^2 E_r [1 - \sqrt[3]{1 - E_r} (1,25 \sqrt[3]{1 - E_r} - 0,185)]}{\tau \sqrt[3]{1 - E_r} (1,25 \sqrt[3]{1 - E_r} - 0,185)} \quad (101)$$

где  $R$  — средний радиус гранул ионита по ситовому анализу;  $E_r$  — ОДОЕ (гл. I, § 3);  $\tau$  — продолжительность опыта от его начала до проскока.

Уравнение (101) применимо до значения ОДОЕ, равного 0,95. Коэффициенты диффузии обмена ионов водорода на ионы многовалентных металлов на катионите СБС-1, вычисленные по уравнению (101), согласуются с найденными другими методами.

## § 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЯ ИОННОГО ОБМЕНА

Изучение равновесия начинают с установления времени его достижения путем независимого кинетического опыта по одной из вышеописанных методик. Фиксированное время при определении величин, характеризующих равновесие, увеличивают обычно в 1,5—2 раза. Положение равновесия оценивают, как правило, проводя ионный обмен в прямом и обратном направлениях; такие эксперименты позволяют отличить истинное равновесие от ложного [22, с. 317—329].

Промывка водой в процессе подготовки равновесной твердой фазы к анализу противопоказана, если в обмене участвовали разновалентные или гидролизующиеся ионы. В первом случае разбавление смещает положение равновесия, а во втором — усиливает гидролиз и изменяет состав противоионов. В таких случаях растворы отсасывают вакуумным насосом или отделяют центрифугированием.

Чтобы уменьшить влияние неидеальности внешнего раствора и упростить последующие расчеты параметров равновесия, применяют растворы с постоянной ионной силой. В случае высоких требований к точности определения равновесных концентраций вводят поправки на поглощение Доннана.

Статические и динамические методы исследования обратимых реакций ионного обмена используют для определения константы равновесия обмена или коэффициента распределения (см. гл. I, § 3).

В статическом методе серию одинаковых навесок ионита в требуемой ионной форме помещают в колбы и заливают исследуемыми растворами с постоянной ионной силой, но различной концентрацией замещающих ионов. Затем колбы закрывают пробками и встряхивают до достижения равновесия. После этого ионит отде-

ляют от жидкой фазы и определяют равновесный ионный состав в обеих фазах. Из раствора берут для анализа аликвотные части, а ионы из фазы смолы вытесняют каким-либо третьим ионом и затем определяют количественно [312]. По найденным равновесным концентрациям ионов в твердой и жидкой фазах рассчитывают коэффициент распределения и концентрационную константу равновесия обмена (гл. I, § 3).

Учитывая эквивалентность обмена, концентрации ионов в твердой фазе иногда рассчитывают по результатам анализа внешнего раствора, в котором при известной емкости и навеске ионита можно определять только один из взаимодействующих ионов. Однако при исследовании равновесия обмена разновалентных ионов такой подход приводит к большим погрешностям. Они особенно велики в случае расчетного определения концентраций однозарядных ионов, которые входят в уравнение (11) в степени  $\geq 2$ . В этих случаях необходимая точность значений  $K_{в/а}$  достигается отдельным аналитическим определением обоих обменивающихся ионов. Равновесие обмена противоионов катионита КУ-2 было исследовано ампульным методом [313].

В пробирку помещают 20—400 мг ионита в Н-форме с известным содержанием ДВБ и заливают 10—20 мл раствора смеси хлорида щелочного металла и соляной кислоты с заданным соотношением компонентов и с общей ионной силой 0,1. Ампулы запаивают и термостатируют заданное время в водяном термостате (равновесие при 0, 25, 60 и 90 °С устанавливается соответственно за 6, 2, 1 и 0,5 ч). После этого ампулы быстро вскрывают, ионит промывают водой соответствующей температуры до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$ , фильтрат и промывные жидкости собирают в мерные колбы емкостью 50 мл. Затем содержимое колб доводят до комнатной температуры и отбирают аликвотные части для отдельного определения концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$ . По разности найденных величин вычисляют концентрацию катионов металла в жидкой фазе. Состав твердой фазы рассчитывают по результатам анализа внешнего раствора.

С целью оценки точности принятой методики в некоторых случаях проводят анализ ионита. Для этого извлекают ионит из ампулы, пропускают через него избыток 0,5 н. раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и в аликвотных частях аналогично определяют ионы водорода и щелочного металла. Расхождение между данными прямых анализов и расчета содержания противоионов в ионите по составу внешнего раствора не превышало 1%. Поэтому для не очень точных расчетов можно ограничиться анализом жидкой фазы, однако не следует забывать о возможных погрешностях за счет поглощения растворителя ионитом.

Статистическая оценка показывает, что ошибка определения концентрационных констант минимальна и составляет 3% при  $K_{в/а} = 1 \div 10$ , доле замещения противоионов  $0,4 \div 0,6$ , массе пробы смолы  $0,02 \div 0,1$  г, объеме исследуемого раствора  $10 \div 20$  мл, крат-



ности (отношения общего объема фильтрата отдельной пробы к объему аликвотной части, взятой для анализа)  $5 \div 20$  [314]. В той же работе приводятся формулы для расчета ошибок определения констант обмена ионов разной валентности.

Параметры, характеризующие равновесие, иногда определяют в динамических условиях. Тогда раствор с желаемым соотношением концентраций обменивающихся ионов (но с постоянной ионной силой) пропускают через колонку с ионитом в нужной ионной форме до тех пор, пока состав жидкой фазы до колонки и после нее не станет одинаковым. Разделение фаз и их анализ выполняют так же, как и в статических методах. Динамический метод имеет то преимущество, что он может быть использован и в тех случаях, когда аналитическое определение одного из компонентов исследуемой смеси, вследствие его малой концентрации, сопряжено с большими ошибками.

Значительное упрощение экспериментального определения концентрационных констант обмена достигается применением инструментальных методов. В одной из описанных методик фронтальной хроматографии [312, с. 132] использована зависимость скорости движения фронта между разделяемыми ионами и накопленным чистым слабее сорбируемым ионом от величины  $K_{B/A}$ .

В потенциометрическом методе определение концентрационных констант обмена основано на определении рН равновесного раствора. Применяя этот метод, можно рассчитывать на достаточную точность получаемых значений  $K_{B/A}$  только при исследовании обмена со слабоосновными анионитами или слабокислотными катионитами, для которых характерно заметное изменение рН равновесного раствора в зависимости от степени замещения противоионов в ионите.

В работе [315] приведены примеры применения метода для изучения равновесия обмена ионов различного заряда с карбоксильным катионитом КБ-4П-2 в Н-форме. Всю серию измерений ведут при постоянной суммарной концентрации обменивающихся ионов. Для этого готовят ряд смесей с возрастающим значением рН, заливая определенные навески карбоксильного катионита растворами соли и щелочи одинаковой концентрации. Через 10—14 дней устанавливается равновесие, и тогда раствор отделяют от ионита и определяют его рН. По полученным данным рассчитывают концентрационную константу обмена. Хотя относительная погрешность ее определения составляет примерно 10%, полученные результаты однозначно показывают зависимость найденных значений  $K_{B/A}$  от степени замещения противоионов  $H^+$  в катионите и природы замещающих катионов.

Измерение электродвижущей силы пары индикаторных электродов позволяет не только распространить потенциометрический метод на исследование равновесия обмена ионов сильнокислотных катионитов, но и получить значения уточненных коэффициентов селективности, рассчитываемых по уравнению (10). В частности,

в работе [21] найдены значения  $K'_{B/A}$  обмена  $Ag-H$  в различных сульфокатионитах. Использованный метод основан на измерении э. д. с. гальванической ячейки, составленной из пастового серебряного и стеклянного электродов. По значению э. д. с. с помощью уравнения Нернста находят ряд отношений активностей обменивающихся ионов, отвечающих различным степеням замещения протвиононов в катионите. Содержание ионов  $Ag^+$  ( $G_{Ag^+}$ ) в смоле, эквивалентное содержанию ионов  $H^+$  в жидкой фазе, находят алкаиметрическим титрованием аликвотной части равновесного раствора, а вычитанием найденного значения из обменной емкости катионита вычисляют значение  $G_{H^+}$ . Подстановкой этих величин и отношения активностей ионов в уравнение (10) вычисляют уточненный коэффициент селективности. Описанный метод очень прост и не требует постоянства значений ионной силы в серии исследованных равновесных растворов, так как по э. д. с. сразу можно найти отношение активностей. Он применим для изучения равновесия обмена любых ионов, для которых можно подобрать соответствующие обратимые электроды.

Во всех остальных случаях уточненные значения коэффициентов селективности можно найти по концентрационным константам обмена, умножив их на отношение коэффициентов активностей обменивающихся ионов или средних коэффициентов активности электролитов (см. с. 20). Сводку значений последних можно найти в известной монографии [316].

Имея серию значений  $K'_{B/A}$ , отвечающих различному ионному составу твердой фазы, находят истинную (термодинамическую) константу обмена, пользуясь уравнением Гиббса—Дюгема:

$$\ln K^{\circ}_{B/A} = \int_0^1 \ln K'_{B/A} d\bar{X}_B \quad (102)$$

где  $\bar{X}_B$  — эквивалентная доля замещающего иона в смоле.

Наиболее точным способом расчета  $K^{\circ}_{B/A}$  является графическое интегрирование функции  $\lg K'_{B/A} = f(\bar{X}_B)$ , выполняемое общепринятым методом вычисления площадей, равных определенному интегралу [317, с. 353]. Однако для большинства практических целей ограничиваются измерением  $K'_{B/A}$  при нескольких значениях  $\bar{X}_B$ , строят график зависимости  $K'_{B/A} = f(\bar{X}_B)$  и интерполяцией находят величину  $K'_{B/A}$  при  $\bar{X}_B = 0,5$ , которую считают равной  $K^{\circ}_{B/A}$  [318, с. 114]. В случае линейной зависимости  $\lg K'_{B/A}$  от  $\bar{X}_B$  этим способом получают точное значение искомой величины, но иногда вполне приемлемые результаты получаются даже при немонотонности кривой  $\lg K'_{B/A} = f(\bar{X}_B)$ . Примеры определения истинных, уточненных и кажущихся констант ионного обмена в водно-спиртовых средах имеются в работе [319].

### § 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОБМЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Существуют два методически различных подхода к измерению величины поглощения Доннана. В первом предполагается разделение фаз тем или иным способом и их последовательный анализ; во втором — разделение фаз не требуется и предполагается определение количества обменного электролита по изменению его содержания во внешнем растворе в результате сорбции ионитом.

Первый подход воплощен в методике Никольского [320]. Навеску ионита вводят в колбы, заливая раствором электролита и встряхивают в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Для разделения фаз ионит отфильтровывают и быстро промокают фильтровальной бумагой. Затем смолу заливают дистиллированной водой из расчета 25 мл на 1 г влажного ионита и через сутки определяют во внешнем растворе концентрацию коиона\*.

Отмытый ионит высушивают до постоянной массы (см. гл. II, § 5). Массу поглощенной воды, которая учитывается при расчетах моляльных концентраций, находят по разности массы влажного ионита (сразу после разделения фаз) и суммы масс сухого ионита и поглощенного электролита. Считается, что часть отмытого электролита находится во внешней пленке раствора, удерживаемой гранулой после разделения фаз [320]. Основные методические трудности при исследовании равновесия Доннана как раз и заключаются в определении «пленочного поглощения», которое зависит от размера зерен смолы, концентрации равновесного раствора и, наконец, от способа разделения фаз.

Для введения поправки на содержание электролита в пленке Никольский воспользовался методом последовательного вымывания. Серию навесок ионита после разделения фаз помещают на пористые фильтры, фиксированные в колбах Бунзена, каждую заливают водой из расчета 25 мл жидкости на 1 г твердой фазы и по истечении времени от 1 с до 5 мин раствор быстро удаляют отсасыванием насосом и в фильтрах определяют концентрацию коионов. По данным анализа строят зависимость количества вымытого электролита от времени и экстраполируют ее к  $t=0$ , получая в точке пересечения с осью ординат содержание электролита в пленке. Пленочную сорбцию можно также оценить по поглощению электролита поверхностью стеклянных шариков или гранул сильносшитых ионитов. Размеры гранул этих веществ и условия разделения фаз должны быть теми же, что и в опытах измерения доннановского поглощения. Найденную поправку вычитают из общего количества сорбированного электролита, разность делят на содержание воды во взятой навеске ионита и умножают на 1000, получая таким образом искомую моляльную концентрацию.

\* По мнению авторов книги, для этой цели лучше воспользоваться центрифугированием с дальнейшей отмывкой смолы на пористом фильтре.

Второй подход, не требующий введения поправки на пленочное поглощение, по-видимому, позволяет рассчитывать на более высокую точность результатов.

По одной из методик, получивших признание, в мерную колбу берут точно 100 мл смеси воды и ионита, причем слой последнего почти доходит до метки. Определив массу содержимого колбы ( $m_1$ ), количественно смывают его водой во вторую колбу и снова определяют массу смеси ( $m_2$ ). Добавляют определенную навеску ( $m_e$ ) стандартного раствора электролита ( $KCl$ ,  $MgCl_2$ ), распределение которого изучается, с молярной концентрацией  $M$ , плотностью  $d_e$  и колбу помещают не менее чем на 12 ч на встряхиватель при  $23 \pm 0,5^\circ C$ . Затем пипеткой с фильтрующей вставкой (см. с. 167) берут аликвотную часть жидкой фазы ( $V_a$ ), в которой потенциометрическим титрованием определяют содержание ионов хлора в мг-экв ( $a$ ). По найденной концентрации ионов  $Cl^-$  вычисляют молярную концентрацию ( $m$ ) электролита в целом в жидкой фазе.

После отбора аликвотной части ионит отмывают деионизованной водой до отрицательной реакции на ионы  $Cl^-$ , количественно переносят во вторую колбу и повторяют все описанные операции, чередуя низкие и высокие концентрации распределяющегося электролита. После окончания всей серии измерений ионит промывают водой и сушат в вакууме над  $P_2O_5$  при  $110^\circ C$  до постоянной массы; для исследованных образцов катионита AG50W $\times$ 2 и анионита AG1 $\times$ 2 это длится несколько суток. Наконец, находят массу высушенного ионита ( $m$ ) и его плотность ( $d$ ), используя в качестве пикнометрической жидкости  $n$ -октан, перегнанный над натрием. Чтобы найти объем набухшего ионита ( $V$ ), берут 20 гранул и дополнительно измеряют микроскопическим методом их размер в  $n$ -октане (после высушивания), в воде и в растворах электролитов различной молярной концентрации. По этим измерениям находят величину  $R$  (отношение объемов ионита в электролите с концентрацией  $c$  и в воде) и величину  $q$  (отношение объема ионита в воде к объему  $V_m$  сухого ионита). По результатам всех выполненных измерений находят общий объем внешнего раствора в состоянии равновесия:

$$V_W = 100 + (m_2 - m_1)/d_{H_2O} + m_e/d_e - Rqm/d \quad (103)$$

Вычитая найденное общее содержание хлорида во внешнем равновесном растворе объемом  $V_W$  из того количества, которое было введено в опыт, находят величину его сорбции твердой фазой. В частности, молярная концентрация  $MgCl_2$  в ней составит:

$$\bar{m}_{Mg^{2+}} = \frac{Mm_e/d_e - (V_W a/2V_a)}{RV - V_m} \quad (104)$$

Следует отметить, что при таком расчете молярная концентрация отнесена не к содержанию воды в твердой фазе, найденному

непосредственным изморением, а к приращению объема ионита в результате набухания. Описанный метод [321] связан со значительными затратами времени, но не требует сложной аппаратуры.

Преимущества простоты и высокой чувствительности объединены в методе Бойда и Банцля [37], но он связан с использованием радиоактивных изотопов с большой удельной активностью и специальной радиометрической аппаратуры. Методика исследования достаточно полно описана в оригинальной работе.

Сравнительной оценки описанных методов в литературе нет, но ее необходимость очевидна.

Описанные методы можно использовать для исследования не-обменного поглощения неэлектролитов, если они не взаимодействуют с ионитом, например не блокируют обменные группы.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
И ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ИОНИТОВ****§ 1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О МЕТОДАХ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ**

Навески ионита в соответствующей среде, в которой предполагается исследовать термическую стойкость, обычно помещают в контейнере в воздушный термостат с автоматической регулировкой температуры. В большинстве случаев достаточно поддерживать постоянство температуры в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ , обеспечиваемое обычными термостатами с релейными устройствами. Однако при их использовании надо иметь в виду возможный градиент температуры между полочками, подчас достигающий  $10\text{--}20^\circ\text{C}$ , и устанавливать шарик термометра на уровне предполагаемого размещения исследуемых образцов.

Если целью исследования термической стойкости является кинетика изменений обменной емкости, то необходимы дополнительные меры, обеспечивающие регулировку температуры в пределах менее  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . В наиболее совершенном виде такая система разработана Гребнем [322], который предложил ввести вентилятор для перемешивания воздуха в объеме термостата и подключить дополнительный нагреватель мощностью 80 Вт, блокируя его с автоматическим самопишущим мостом МСП1-03. Всю систему включают в сеть через автотрансформатор; в качестве датчика температуры используют малоинерционный термометр сопротивления. При необходимости перемешивания контейнер с исследуемой смесью помещают в алюминиевый блок, вращающийся в термостате со скоростью 4 об/мин.

Подготовка ионитов к исследованию термостойкости сводится к обычным операциям очистки, а в особых случаях — и к кондиционированию (см. стр. 79). На гранулометрический состав ионита можно не обращать внимания, если предварительная проверка небольших фракций показала их идентичность по основным физико-химическим показателям: обменной емкости, коэффициенту влагоемкости, степени сшивания, а для макропористых сорбентов, кроме того, — общей пористости. Поскольку термическая стойкость катионитов и анионитов зависит от перечисленных свойств, их необходимо определить, а затем учитывать при обработке экспериментальных результатов.

В сложных случаях сосуществования различных параллельных реакций в исследуемой системе нужно с особой осмотрительностью выбирать способ термической обработки, по возможности прибли-

жая его к предполагаемым условиям использования ионита на практике. Например, интенсивность дополнительного воздействия на ионит продуктов окислительно-восстановительных реакций зависит от того, ведется ли термическая обработка в открытых сосудах или в запаянных ампулах (см. стр. 68), если даже все остальные условия опытов были одинаковыми.

При взаимодействии матрицы, функциональных групп или противоионов с жидкой средой или с продуктами ее превращения, равно как и при обратимом характере изменений ионитов, их устойчивость зависит от количественного соотношения фаз. Жидкость, в среде которой изучается термическая стойкость, рекомендуется добавлять из расчета 2,5 мл на 1 мг-экв обменных групп ионита. Конечно, нет никаких оснований догматизировать эти соотношения, но важно, чтобы каждый исследователь остановился на чем-либо определенном.

При выполнении расчетов нужно пользоваться значениями полной обменной емкости по индивидуальным обменным группам (см. стр. 16), выражая ее в кинетических исследованиях в мг-экв/г или в экв/кг матрицы (см. стр. 66), а в остальных случаях — в мг-экв/г сухого ионита. Более детальное рассмотрение реакций, ведущих к уменьшению обменной емкости, как каталитических процессов требует расчета молярности противоионов с учетом доннановского распределения растворимых продуктов превращения ионитов [115, с. 1671—1673].

Решение более сложных задач механизма изменения ионитов при термической обработке требует комплексного применения ряда методов, включая определение обменной емкости, элементного состава и массы твердой фазы до и после термической обработки, а также детальный анализ жидкой фазы, использовавшейся в качестве среды или же для отмывки исследуемого полимера от растворимых продуктов его превращений (так называемых «вытяжек»). Анализ водных вытяжек позволяет фиксировать очень малые потери обменной емкости, ускользающие от определения методами прямого титрования ионитов. В таких случаях особенно важно использовать для промывки термообработанных образцов деионизованную воду (см. стр. 80), так как дистиллированная содержит заметные примеси растворенных электролитов, вступающие с ионитами в реакции обмена.

Полное исследование термостойкости требует больших затрат времени, но оно не всегда необходимо при решении практических задач. В таких случаях составляют ограниченную программу работ и выполняют ее с помощью экспресс-методов.

## § 2. МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИОНИТОВ

Термическую обработку обезвоженных ионитов на воздухе осуществляют в бюксах или других сосудах, удобных для взвешивания, которые выдерживают заданное время в воздушном термо-

стате, а затем закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе над фосфорным ангидридом или ангидроном, при необходимости взвешивают и заливают водой для извлечения растворимых продуктов. Через 2—3 ч суспензию фильтруют, многократно промывают водой до нейтральной реакции по соответствующему индикатору (метилловому оранжевому при отмывке катионитов и фенолфталеину при отмывке анионитов), объединяют фильтрат с промывной жидкостью и полученную смесь анализируют. Ионит количественно переносят в бюкс, высушивают до постоянной массы и исследуют.

При исследованиях описанным способом не учитывается образование летучих продуктов реакций окисления — восстановления катионитов (см. стр. 66) или дезаминирования анионитов (см. стр. 67), оценивается только изменение самих ионитов.

Природу и количество летучих продуктов превращения ионитов определяют специальными опытами, в которых образец нагревают в токе воздуха или другого газа. Навеску обезвоженного ионита берут в фарфоровой лодочке, помещаемой затем в стеклянную трубку, находящуюся в печи Марса с заданной температурой. Трубку быстро закрывают пробками, присоединяя слева по две U-образные трубки с аскаритом и ангидроном для очистки газа от  $\text{CO}_2$  и паров воды, справа — две U-образные трубки с ангидроном для поглощения выделяющейся воды, защищенные цилиндрической трубкой с тем же осушающим

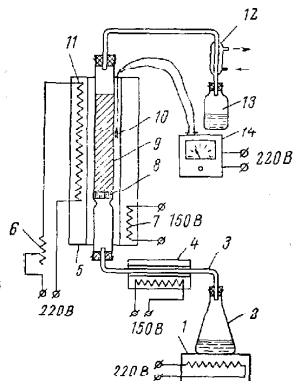


Рис. 33. Схема установки для исследования термической устойчивости ионитов в парах различных жидкостей:

1 — колбонагреватель; 2 — колба с бидистиллятом; 3 — капиллярная трубка (диаметр 3 мм); 4 — подогреватель; 5 — трубчатая печь; 6 — реостат; 7 — дополнительный подогрев входа трубчатой печи; 8 — тефлоновый фильтр; 9 — колонка с ионитом; 10 — терморезистор; 11 — спирали трубчатой печи (6 шт на 200 В, 400 Вт); 12 — холодильник; 13 — приемник; 14 — тиратронный регулятор температуры с визуальным отсчетом.

веществом, две склянки Дрекселя со стандартным раствором иода или соляной кислоты (в первом поглощаются продукты восстановления сульфогрупп катионитов, во втором — продукты дезаминирования анионитов), газовый реометр и склянку Мариотта с водой, с помощью которой обеспечивается желаемая скорость поступления воздуха или другого газа. Газ начинают пропускать сразу же после введения лодочки с образцом, останавливая его на короткое время для смены поглощающих трубок или склянок Дрекселя. После окончания термической обработки растворы анализируют, трубки взвешивают, а катионит или анионит исследуют соответствующими методами.



Для исследования термической стойкости в парах различных жидкостей можно использовать установку, сконструированную Седневым и Старобинцем [324] для десульфирования катионитов (рис. 33). Установка рассчитана на автоматическое термостатирование в пределах 100—300 °С с визуальным пирометрическим контролем температуры внутри печи. В процессе опыта периодически отбирают пробы конденсата, в которых при термической обработке катионитов определяют содержание серной и сернистой кислот, сероводорода, меркаптанов и окисляемость. Пробы катионита отмывают описанным способом, высушивают и исследуют.

Термообработку ионитов в жидких средах выполняют различными способами. Если не определяют летучие продукты дезаминирования или десульфирования, то навеску ионита нагревают в круглодонной колбе с соответствующей жидкостью, пары которой конденсируются в присоединенном на шлифе обратном холодильнике и возвращаются в систему. Сам реактор помещают в жидкостной термостат, температуру которого автоматически поддерживают ниже точки кипения среды, используемой для изучения термостойкости ионитов. Не прерывая нагревания, можно периодически отбирать пробы жидкой фазы для анализа; ионит извлекают после окончания опыта, отмывают, высушивают и исследуют.

Меньшей маневренностью, но большей универсальностью обладает ампульный метод, который при надлежащем оформлении позволяет учитывать летучие продукты реакций с участием ионитов. Для исследования термостойкости ионитов в воде навеску вещества (которое в данном случае можно брать в состоянии предельного набухания после отделения адгезионной воды центрифугированием) помещают в пробирку из жаростойкого стекла, заливают частью необходимого количества свежeproкипяченной воды, вакуумируют в эксикаторе до прекращения выделения пузырьков

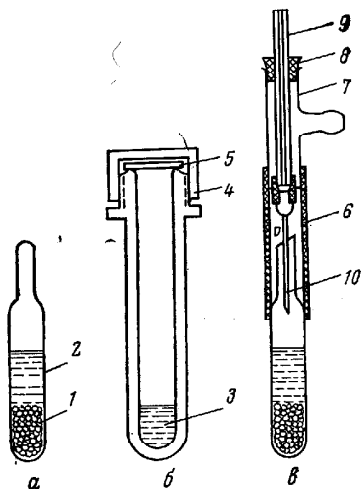


Рис. 34. Приспособление для исследования термостойкости ионитов при повышенной температуре [233].

а — стеклянная ампула: 1 — ионит; 2 — органическая жидкость;  
б — металлический патрон: 3 — вода; 4 — крышка патрона; 5 — алюминиевая прокладка;  
в — устройство для вскрытия ампулы: 6 — резиновая трубка; 7 — тройник; 8 — резиновая пробка; 9 — стеклянная трубка; 10 — медицинская игла.

газа из зерен, добавляют недостающий объем воды и снова вакуумируют. Затем пробирки запаивают и вводят в термостат, при необходимости пользуясь защитными металлическими патронами (рис. 34). По окончании опыта ампулы быстро вскрывают, надрезав кончик напильником, содержимое фильтруют, ионит промывают и фазы раздельно анализируют. Специальным опытом устанавливают стойкость стекла в условиях нагревания, помещая в ампулу то же количество воды и определяя затем ее реакцию и потребление соответствующего титранта.

Термическую обработку ионитов в органических средах выполняют в специальных ампулах с оттянутым концом (рис. 34, а), в которые вводят определенные количества обезвоженных ионитов и жидкости. Ампулы запаивают и устанавливают в герметичный патрон (рис. 34, б), который для уравнивания давления на стенки стеклянного реактора заполняют 5—10 мл воды. После определенного периода термостатирования ампулу извлекают из охлажденного патрона и на ее узкой части (шейке) делают надрез напильником. Затем к ампуле при помощи резиновой трубки присоединяют тройник (рис. 34, в), боковой конец которого соединяют со склянками Дрекселя, заполненными жидкостями для поглощения летучих продуктов реакций. В тройник пропущена стеклянная трубка, заканчивающаяся медицинской иглой; эта трубка соединена с резиновой камерой, заполненной азотом. Шейку ампулы, защищенную от атмосферы надетой резиновой трубкой, надламывают в месте надреза и пропускают азот до полного вытеснения улавливаемых летучих продуктов.

Затем ампулу освобождают, жидкую фазу количественно сливают, а катионит или анионит промывают несколько раз летучим органическим растворителем до получения бесцветных экстрактов. Их объединяют с ранее отделенной жидкостью, нагревают до 100 °С для удаления низкокипящих веществ и полученный остаток исследуют. Катионит заливают этанолом и через сутки количественно переносят на фильтр, промывают тем же растворителем до получения бесцветного фильтрата, а затем водой. В жидкости определяют содержание кислот или оснований, а ионит сушат до постоянной массы при 120 °С и исследуют. Описанная методика использована для исследования термической стойкости сульфокатионитов в органических, преимущественно углеводородных, средах [233].

Термостойкость ионитов при высоких температурах и давлениях предлагается исследовать в специальных автоклавах, снабженных манометрами [325]. Термостойкость в динамических условиях изучают в термостатированной колонке с ионитом, через кожух которой ультратермостат непрерывно подает воду с заданной температурой. Через слой ионита с определенной скоростью пропускают жидкость, в среде которой изучается термостойкость, а фильтрат анализируют. Этот метод использован для исследования термостойкости анионитов в воде и этаноле [326].

### § 3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ИОНИТОВ

Важную роль для количественной оценки термической стойкости ионитов играет анализ водных вытяжек. Если изучается термическая стойкость катионитов в Н-форме или анионитов в ОН-форме, то для оценки реакций гидролиза, приводящих только к образованию серной кислоты в случае катионитов (см. стр. 66 реакция I) или продуктов дезаминирования в случае анионитов (см. стр. 67, реакция X), можно ограничиться титриметрическим определением общей кислотности по фенолфталеину или общей щелочности по метиловому оранжевому. Если же при термической обработке ожидается протекание реакций окисления — восстановления (см. стр. 66 реакция III), то образующийся сернистый газ или соответствующую кислоту определяют иодометрическим методом.

Наиболее объективной характеристикой интенсивности термического гидролиза сульфокатионитов является содержание сульфат-ионов в водных вытяжках, на которое не влияют ни щелочные продукты разрушения стекла ампулы, ни реакции обмена различных противоионов в ионите на ионы  $H^+$  в растворе, возможные при термообработке ионитов в солевой форме [см. стр. 67, реакция (IX)]. С хорошими результатами сульфат-ионы определяются в водных вытяжках по методу Басаргина [327]. Если анализируемый раствор не содержит других катионов, кроме  $H^+$ , его pH доводят до 2,0 по индикаторной бумаге (разбавлением или подкислением 0,1 н. раствором HCl), разбавляют равным объемом ацетона или этанола, вводят 1—2 капли 0,2%-ного водного раствора нитромазо и титруют 0,02 н. раствором нитрата или хлорида бария до появления чисто голубой окраски, которая в течение 1—2 мин не изменяется.

Катионы щелочных и других металлов мешают анализу. Поэтому водные вытяжки после термообработки солевых форм сначала пропускают через колонку с катионитом длиной 200 мм и диаметром 10 мм со смолой КУ-2 в Н-форме, промывают ее водой, фильтрат разбавляют в мерной колбе до 100—200 мл и аликвотную часть титруют раствором щелочи по метиловому оранжевому, рассчитывая по расходу титранта и общему объему фильтрата полное содержание катионов во всей анализируемой пробе. В соответствии с уравнениями реакций (VIII) и (IX) (см. стр. 67), найденное значение должно вдвое превосходить число миллиграмм-эквивалентов сульфогрупп, отщепившихся от матрицы за счет термического гидролиза.

Если побочных процессов нет, полученное значение точно равно содержанию сульфат-ионов в том же выражении, найденному титрованием по Басаргину другой аликвотной части раствора.

Анализ водных вытяжек, полученных при исследовании стойкости фосфорнокислых катионитов в воде и окислительных средах,

сложнее, так как только часть фосфора отщепляется в виде  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , часть же переходит в раствор в составе фосфорорганических кислот, непосредственно не определяемых по реакции образования молибденовой сини. В одной из аликвотных частей водной вытяжки определяют только фосфорную кислоту. Для этого пробу, содержащую 100—200 мкг фосфора, подкисляют 8 мл серной кислоты (1 : 7), смесь кипятят 30 мин\*, а далее поступают согласно описанию на стр. 135. Для определения общего содержания фосфора другую аликвотную часть водной вытяжки нейтрализуют небольшим количеством 0,1 н. раствора КОН, осторожно упаривают до суха на плитке с регулируемым нагревом и фарфоровый тигель с остатком прокаливают в муфельной печи при 600—700 °С в течение 10—15 мин до получения бесцветной соли. Полученный минеральный остаток растворяют в 8 мл серной кислоты (1 : 7), кипятят 20 мин для перевода полифосфорных кислот в фосфорную, а затем продолжают анализ, как при определении фосфора в составе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [178].

Для разделения и выделения органических фосфорсодержащих продуктов деструкции катионитов разработаны адсорбционные методы [328]. Поскольку образующиеся соединения имеют разный состав и растворимость, термообработанный катионит сначала отмывают теплой водой до отрицательной реакции на образование молибденовой сини, а затем переносят в аппарат Сокслета и там экстрагируют спиртом до полного извлечения растворимых веществ.

Спиртовый и водный растворы обрабатывают отдельно. Первый освобождают от основной массы спирта отгонкой, затем упаривают на водяной бане, сушат при 115 °С до постоянной массы и исследуют химическими и инструментальными методами, а в случае необходимости разделяют хроматографическим методом на компоненты. Второй сначала смешивают с активным углем марки Б, промытым до удаления примесей 3 н. раствором аммиака. После 2 ч периодического перемешивания суспензию переносят на воронку Бюхнера и, вакуумируя, отмывают уголь водой до полного удаления азотной и фосфорной кислот. В фильтрате описанным методом определяют содержание фосфора, связанного только в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Уголь, сорбировавший водорастворимые фосфорорганические соединения, смывают в стакан и там обрабатывают двукратным объемом перегнанного 3 н. раствора аммиака, через 3—6 ч фильтруют под вакуумом и многократно промывают на фильтре свежими порциями того же раствора до достижения слабо-желтоватой окраски фильтрата. Промытый уголь переносят в стакан, заливают раствором аммиака, повторяя описанные операции 5—6 раз. Окончательно десорбцию проводят 1,5 н. водно-спиртовым раствором аммиака до полного исчезновения окраски фильтрата.

---

\* Если анализируемые вытяжки не содержат азотистой кислоты, мешающей последующему анализу, то кипячение не обязательно.

Все элюаты объединяют, разбавляют до определенного объема водой, а из аликвотной части выделяют водорастворимые фосфорорганические соединения. Для этого жидкость кипятят до полного удаления аммиака, пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме для удаления ионов аммония, сорбент промывают водой и из фильтрата растворитель удаляют сначала отгонкой под вакуумом, а затем упариванием досуха на кипящей водяной бане. Остаток сушат при 115°С, а затем используют для хроматографического разделения на фракции.

С наибольшей эффективностью фракционирование удается осуществить на анионите АН-2Ф в ОН-форме. Хроматографический процесс ведут на колонке длиной 75 см и диаметром 1,2 см, заполненной анионитом с размером зерен менее 0,25 мм, предварительно промытым раствором аммиака, а затем спиртом в аппарате Сокслета. Через эту колонку пропускают со скоростью 0,3 мл/(см<sup>2</sup>·мин) 300—600 мл раствора водорастворимых фосфорорганических соединений в воде или такой же объем раствора спирторастворимых соединений в смеси воды с этанолом (1:1) с общей концентрацией фосфора в составе разделяемых соединений 450—500 мг/л. Затем начинают элюирование, применяя в качестве элюента 0,02 н. раствор аммиака и собирая фракции элюата по 100 мл. Фракции анализируют и по достижении материального баланса элюирование прекращают. Появление совершенно бесцветного элюата указывает на полное вымывание фосфорорганических соединений. Выделение веществ из полученных фракций осуществляют так же, как и из исходных растворов водорастворимых соединений.

При хроматографировании описанным методом продуктов разрушения катионита КФП под действием 4 н. раствора HNO<sub>3</sub> некоторые фракции, почти не содержащие карбоксильных групп и представляющие собой арилфосфоновые кислоты, практически не сорбируются анионитом. Напротив, кислоты с фосфоновыми и карбоксильными группами удерживаются сорбентом и удаляются с него при элюировании в последовательности, отвечающей увеличению относительного содержания COOH-групп. Исследование состава и химического строения полученных фракций имеет большое значение для понимания механизма термоокислительной деструкции фосфорнокислых катионитов.

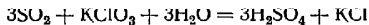
Методы исследования водных вытяжек, содержащих растворимые продукты дезаминирования или других превращений при термической обработке анионитов, разработаны недостаточно. Общее содержание растворенных оснований рекомендуется определять ацидиметрическим титрованием, а их природу как электролитов — потенциометрическим методом. Наличие первичных и вторичных аминов определяют по реакции Сильверстейна, заключающейся в их взаимодействии с акрилонитрилом с образованием слабодиссоциирующих алкиламиновых соединений с CN-группами и приводящей к резкому изменению pH раствора. Вторичные амины опреде-

ляют по реакции с нитропруссидом натрия, а первичные — взаимодействием с *n*-диметиламинобензальдегидом. Третичные амины определяют по реакции с метиловым оранжевым в присутствии уксусного альдегида. Метанол, образующийся при реакциях деградации анионитов, определяют после окисления до формальдегида взаимодействием с реактивом Шиффа или со смесью хромотроповой и серной кислот [329]; последнюю реакцию можно использовать для количественного анализа.

Методы анализа газообразных продуктов термической обработки сульфокатионитов описаны в статье [233]. Сероводород определяют иодометрическим методом, основанным на окислении газа избытком стандартного раствора иода и последующем титровании непрореагировавшего окислителя гипосульфитом. Поскольку часть иода могла расходоваться на взаимодействие с другими восстановителями, правильность иодометрического определения контролируют алкалометрическим титрованием кислоты, образующейся по реакции



Двуокись серы определяют по реакции



в которой сероводород участвовать не может. Образовавшуюся серную кислоту титруют щелочью по метиловому оранжевому. Если в результате восстановления сульфогрупп образуются и сернистый газ, и сероводород, то нужно предотвратить взаимодействие между ними. С этой целью в качестве разбавителя и носителя анализируемой газовой смеси применяют азот, направляя газовый поток через систему из трех склянок Дрекселя, из которых первую заполняют 5%-ным раствором  $\text{KClO}_3$ , вторую — 0,1 н. раствором иода и третью — 0,1 н. раствором гипосульфита для учета потерь иода на улетучивание.

Методы анализа газообразных продуктов термической обработки других ионитов детально не разрабатывались.

Завершающим этапом работы является исследование ионитов, промытых и высушенных после термической обработки. Прежде всего определяют обменную емкость, применяя методы, описанные в гл. VI. Если в результате термообработки не ожидается образования активных групп новой природы, то для исследования применяют те же методы, которыми определяли обменную емкость исходного ионита. В отсутствие деструкции матрицы значение  $\Delta E$  должно точно соответствовать вычисленному по результатам анализа водных вытяжек. Если же наряду с отщеплением прежних функциональных групп образуются новые (например, при обработке ионитов окислителями), то необходимо дифференцированное определение обменной емкости. При возможности эту задачу решают комбинированием титриметрических методов, но нередко приходится прибегать к функциональному анализу (см. стр. 137) или же к применению инструментальных методов.

Ценную дополнительную информацию дает определение в термообработанных ионитах серы, фосфора и азота с применением методов элементного анализа (см. стр. 133 и сл.). Сопоставляя экспериментально найденные значения обменной емкости с вычисленными по содержанию указанных элементов в ионите, можно сделать вывод о том, входит ли сера, азот или фосфор целиком в состав функциональных групп, способных к ионному обмену, или же они находятся частично в «неактивном» состоянии. Совпадение  $E_{\text{эксп}}$  и  $E_{\text{выч}}$  указывает на то, что атомы этих элементов целиком входят в состав обменных групп, доступных для взаимодействия с ионами соответствующего заряда. Различные случаи совпадения и несовпадения этих величин рассмотрены в статье [330].

Дополнительные данные о характере процессов, происходящих при термической обработке ионитов, дает сопоставление экспериментальных значений потерь массы полимеров вследствие отщепления функциональных групп (или других возможных реакций), найденных в результате взвешивания обезвоженных исследуемых образцов до и после их термической обработки ( $L_{\text{оп}}$ ), с потерями массы ( $L_{\text{выч}}$ ), вычисленными по уравнению реакции. Для реакции (I) (см. стр. 66) термического гидролиза сульфокатионитов  $L_{\text{выч}}$  находят, предполагая, что отщепление 1 мг-экв сульфогрупп (а вместе с ними 1 миллимоля наиболее прочно связанной воды) сопровождается уменьшением массы на 98 мг. В отсутствие других реакций  $L_{\text{оп}} = L_{\text{выч}}$ . Предполагают, что при  $L_{\text{оп}} > L_{\text{выч}}$  матрица разрушается, при  $L_{\text{оп}} < L_{\text{выч}}$  происходит блокирование обменных групп. Определяя относительное изменение массы ионита в состоянии предельного набухания в зависимости от обменной емкости, находят количество воды, удаляющейся из твердой фазы вместе с отщепившейся сульфогруппой.

Потери массы в результате дезаминирования сильноосновных анионитов, согласно уравнению (X) (см. стр. 67) рассчитывают, предполагая, что отщепление одной аминогруппы ведет к уменьшению массы на 59 углеродных единиц, одного миллиграмм-эквивалента — на 59 мг. Соответственно деградация 1 мг-экв аминогрупп согласно уравнению (IX) сопровождается уменьшением массы на 32 мг; оба соотношения относятся к обезвоженным анионитам.

Для полноты картины рекомендуется определять коэффициент влагоемкости, а иногда и истинную плотность термообработанных ионитов.

Быструю оценку термостойкости и химической стойкости ионитов выполняют по строго ограниченной программе с помощью экспресс-методов.

Для определения химической стойкости в ГОСТ 10899—64 рекомендуется нагревание навесок ионитов по 1 г в 100 мл 5 н. растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ , помещенных в колбы с обратным холодильником, которые на 30 мин погружают в кипящую водяную баню. Затем смесь фильтруют, переводят катиониты в  $\text{H}^-$ , аниони-

ты в ОН-форму и определяют полную обменную емкость. Чувствительность определения стойкости к кислотам можно значительно повысить, если заменить серную кислоту на соляную и после 30 мин или более длительного нагревания анализировать водные вытяжки на содержание продуктов термического гидролиза с применением вышеописанных методов (см. стр. 183 и сл.).

Химическую стойкость по отношению к окислителям по тому же ГОСТ определяют по изменению полной обменной емкости до и после обработки навески ионита 100 мл 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  при комнатной температуре в течение 48 ч. В работе [331] предлагается специальный метод определения химической стойкости анионитов, который сводится к многократной обработке 1 г полимера 200 мл 5%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  при 30 °С. Обработку ведут в течение 16 ч в темноте и после каждого цикла измеряют не только полную обменную емкость, но и коэффициент влагоемкости. Казанцев [332] расширяет ассортимент окислителей, предлагая использовать водные растворы  $\text{HNO}_3$  различных концентраций (от 1 до 10 н.), 1 М раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  с 1 М  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  или  $\text{KOH}$  и др., выдерживая иониты в указанных средах при периодическом перемешивании в течение недели при комнатной температуре.

Кунин [169] рекомендует ускоренный метод определения стойкости обменных групп и матрицы ионитов к действию газообразных окислителей. Испытуемый ионит помещают в стеклянную ячейку с платиновыми электродами, заполненную электролитом, например 20%-ным  $\text{NaCl}$ , при электролизе которого генерируется соответствующий окислитель. О стойкости судят по изменению во времени обменной емкости и коэффициента влагоемкости. Однако этот метод, как и другие, не может претендовать на универсальность. Правильные представления о стойкости даст лишь тот метод, в котором испытание выполняется в условиях, соответствующих предполагаемым при эксплуатации ионитов на практике.

Стойкость ионитов к блокированию надо определять отдельно, так как в результате блокирования они могут выйти из строя гораздо раньше, чем вследствие отщепления функциональных групп (см. стр. 67). Официальной методики для изучения блокирования нет. По-видимому, объективные данные могут быть получены лишь такими методами, в которых учитываются реальные условия эксплуатации ионитов. Например, о блокировании ионитов, используемых для умягчения или деионизации природных вод, можно судить по снижению солерасщепляющей способности, а еще лучше — по уменьшению ДОЕ, ОДОЕ и ПДОЕ по отношению к растворам нейтральных солей в зависимости от продолжительности использования ионитов в соответствующих установках. Дополнительным количественным критерием могут служить результаты анализа отработанных растворов (10%-ного  $\text{NaCl}$ , 4 н.  $\text{HCl}$  и 1 н.  $\text{NaOH}$ , 0,5—2%-ного  $\text{NaClO}$  в 1—2%-ном  $\text{NaOH}$  [169], [331]) после их использования для регенерации ионитов с различным сроком



службы в обессоливающих и других установках. В лабораторных условиях можно ускорить испытание на блокирование, если проследить за изменением указанных свойств ионитов после их обработки растворами блокирующих агентов: гуминовых кислот, основных солей железа, кремневой кислоты.

В каталитическом синтезе блокирование крупными или полимерными молекулами органических веществ также обнаруживается по изменению солерасщепляющей способности ионитов, по снижению обменной емкости на единицу массы сухого вещества, по ее несоответствию с данными расчета на основании элементного анализа или путем качественного и количественного исследований отработанных регенерантов (бензола, спиртобензольной смеси и др.).

#### **§ 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ИОНИТОВ**

Физико-химические методы используют для исследования растворимых и газообразных продуктов термической обработки ионитов, а также для изучения самих термообработанных сорбентов.

Растворимые продукты нередко анализируют непосредственно в водных вытяжках, применяя методы УФ-спектроскопии [333] и потенциометрии [334]. По УФ-спектрам можно более определенно судить об относительных количествах присутствующих органических соединений, чем об их природе. Кривые потенциометрического титрования часто дают возможность раздельно определять различные низкомолекулярные продукты термической обработки ионитов при их одновременном присутствии, а иногда позволяют рассчитать их рК. Для анализа растворимых продуктов используют также ИК-спектроскопию. Для этого их выделяют в твердом виде вышеописанным методом (см. стр. 184 и сл.) или вакуумной отгонкой жидкой фазы, затем готовят образцы в виде таблеток с бромидом калия [124] или пленок, которые наносят на пластинки из того же материала [335]. Последний способ проще, но он не позволяет избавиться от балласта, содержавшегося в растворе, который может мешать последующему анализу.

Качественный и количественный анализы газообразных и летучих продуктов термической обработки катионитов и анионитов выполняют методами масс-спектрометрии [336] и газо-жидкостной хроматографии [337].

Качественный и количественный составы, химическое строение и физическую структуру термообработанных ионитов, а также кинетику изменения этих полимеров при нагревании исследуют с применением различных физико-химических, главным образом инструментальных, методов. Среди них на первом плане стоит ИК-спектроскопия (см. стр. 139 и сл.), с помощью которой были изучены изменения состава и химического строения ионитов в результате их нагревания на воздухе [338], в воде [334], в растворах окисли-

телей [240, 332] и в органических средах (330). Не подлежит сомнению, что ИК-спектроскопия может сыграть большую роль в изучении механизма явления блокирования ионитов и в разработке путей его устранения.

Наиболее обширную информацию об изменении распределения пор по размерам в результате термической обработки макропористых ионитов даст ртутная порометрия по Плаченкову, но за изменениями общей пористости проще наблюдать с помощью измерений кажущейся плотности (см. стр. 97) или же по сорбции не- сольватирующих растворителей (см. стр. 105 и сл.).

За изменением структуры пространственной сетки в результате термической обработки микропористых ионитов удобно наблюдать, снимая кинетические (см. стр. 169 и сл.) или выходные кривые [277] с применением кондуктометрического метода. Сопоставляя ход соответствующих графиков для исходного и термообработанного ионита, делают выводы о происшедших структурных изменениях. Если удачно подобрать реагенты на основе учета соотношения размеров их молекул и микропор ионитов, то о кинетике изменения структуры пространственной сетки при нагревании исследуемого образца в индифферентной среде можно судить по константам скорости избранной реакции [339].

Кинетические параметры термического разложения ионитов, сопровождающегося образованием газообразных или летучих продуктов, можно определить, применяя метод термогравиметрического анализа [340]. По данным эксперимента при постоянной скорости нагревания можно найти порядок  $n$  и энергию активации  $E$  таких реакций, которые связаны со скоростью изменения массы образца  $dm/dt$ , ее значением при определенной температуре  $m_t$  и абсолютной температурой соотношением

$$\frac{\Delta \lg (dm/dt)}{\Delta \lg m_t} = n - \frac{(E/2,3R) \Delta (1/T)}{\Delta \lg m_t} \quad (105)$$

Независимо от соотношения (105) метод позволяет найти  $n$  по массе образца в начале  $m_0$  и в конце  $m_\infty$  интервала проявления эндо- или экзотермического эффекта и по ее значению в точке перегиба термогравиметрической кривой  $m_{\text{макс}}$ , т. е. в максимуме скорости потери массы:

$$(m_{\text{макс}} - m_\infty)/(m_0 - m_\infty) = n^{1/(1-n)} \quad (106)$$

Предэкспоненту в уравнении Аррениуса  $k_0$  и энергию активации находят по средней скорости разложения вещества  $\bar{v}$ , определяемой из дифференциальной термогравиметрической кривой, и величине  $m_t$ :

$$\lg (\bar{v}/m_t) = \lg k_0 - E/4,57T \quad (107)$$

Кинетическое описание реакции дегидратации, десульфирования и деструкции матрицы катионита КУ-2, наблюдавшихся в температурном интервале 100—530 °С, дано в работе [340, с. 1422]

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1\*

### Рекомендуемые формулы для статистической оценки результатов эксперимента

Величина	Символ	Аналитическое выражение
Варианта	$X$	—
Число вариант	$n$	—
Среднее	$\bar{X}$	$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X$
Отклонение	$d$	$d =  X - \bar{X} $
Стандартное отклонение	$s$	$s = \left( \frac{1}{n-1} \sum d^2 \right)^{1/2}$
Дисперсия	$V$	$V = s^2$
Относительное стандартное отклонение	$S_r$	$S_r = \frac{s}{\bar{X}}$
Доверительный интервал**	—	$\bar{X} - ts < \bar{X} < \bar{X} + ts$
Процентная ошибка $\varepsilon$		$\varepsilon = \pm \frac{ts}{\bar{X}}$

\* Составлено по рекомендациям ИЮПАК, опубликованным в ЖАХ, 1971, т. 26, № 5, с. 1021.

\*\* Числовые значения критерия Стьюдента при различных величинах  $n$  и доверительной вероятности приведены в ряде руководств по математической статистике.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Формулы для пересчета обменной емкости ионитов

Обменная емкость ионита	$E_H$	$E_C$
$E_H = \frac{\text{мг-экв}}{\text{г набухшего ионита}}$	$E_H$	$\frac{E_C}{1 + K_{ВЛ}}$
$E_C = \frac{\text{мг-экв}}{\text{г сухого ионита}}$	$E_H (1 + K_{ВЛ})$	$E_C$
$E_M = \frac{\text{мг-экв}}{\text{г матрицы ионита}}$	$\frac{E_H}{\frac{1}{1 + K_{ВЛ}} - \sum_{i=1}^n E_{Hi} \vartheta_i}$	$\frac{E_C}{1 - \sum_{i=1}^n E_{Ci} \vartheta_i}$
$E_H^{сл} = \frac{\text{мг-экв}}{\text{мл набухшего ионита в колонке}}$	$E_H d_H (1 - \varepsilon_H)$	$\frac{E_C d_H (1 - \varepsilon_H)}{1 + K_{ВЛ}}$
$E_C^{сл} = \frac{\text{мг-экв}}{\text{мл сухого ионита в колонке}}$	$E_H (1 + K_{ВЛ}) (1 - \varepsilon_C) d_C$	$E_C d_C (1 - \varepsilon_C)$

Примечание.  $E$ —обменная емкость;  $K_{ВЛ}$ —коэффициент влагоемкости;  $\vartheta_i$ —эквивалентная масса функциональных групп полифункционального ионита;  $d$ —плотность ионита;  $\varepsilon$ —порозность слоя ионита. Индексы при обозначениях величин:  $H$ —набухшее состояние ионита;  $C$ —сухое состояние ионита.

$E_M$	$E_H^{cл}$	$E_c^{cл}$
$\frac{E_M}{\left(1 + \sum_{i=1}^n F_{Mi} \partial_i\right) (1 + K_{вл})}$	$\frac{E_H^{cл}}{d_H (1 - \varepsilon_H)}$	$\frac{E_c^{cл}}{(1 + K_{вл}) (1 - \varepsilon_c) d_c}$
$\frac{E_M}{1 + \sum_{i=1}^n E_{Mi} \partial_i}$	$\frac{E_H^{cл} (1 + K_{вл})}{d_H (1 - \varepsilon_H)}$	$\frac{E_c^{cл}}{(1 - \varepsilon_c) d_c}$
$E_M$	$\frac{E_H^{cл}}{\frac{d_H (1 - \varepsilon_H)}{1 + K_{вл}} - \sum_{i=1}^n E_{Hi}^{cл} \partial_i}$	$\frac{E_c^{cл}}{d_c (1 - \varepsilon_c) - \sum_{i=1}^n E_{ci}^{cл} \partial_i}$
$\frac{E_M d_H (1 - \varepsilon_H)}{(1 + K_{вл}) \left(1 + \sum_{i=1}^n E_{Mi} \partial_i\right)}$	$E_H^{cл}$	$\frac{E_c^{cл} d_H (1 - \varepsilon_H)}{(1 + K_{вл}) d_c (1 - \varepsilon_c)}$
$\frac{E_M d_c (1 - \varepsilon_c)}{1 + \sum_{i=1}^n E_{Mi} \partial_i}$	$\frac{E_H^{cл} (1 + K_{вл}) (1 - \varepsilon_c) d_c}{(1 - \varepsilon_H) d_H}$	$E_c^{cл}$

$i$ -той реагирующей функциональной группы полифункционального ионита;  $n$ —общее число типов  
 $M$ —матрица ионита;  $cл$ —слой ионита в колонке.

Решение уравнения (18)\*

$Bt \cdot 10^4$	$F$	$Bt \cdot 10^3$	$F$	$Bt$	$F$
0,10	0,0035	0,2	0,035	0,8	0,720
0,20	0,0050	1,0	0,090	1,0	0,775
0,40	0,0070	2,0	0,125	1,2	0,818
0,60	0,0083	3,0	0,155	1,5	0,865
0,80	0,0095	4,0	0,180	2,0	0,915
1,00	0,0105	5,0	0,205	2,5	0,950
1,50	0,0130	6,0	0,225	3,0	0,970
2,00	0,0153	8,0	0,265	3,5	0,98
3,00	0,0190	10,0	0,300	—	—
4,00	0,0228	15,0	0,365	—	—
5,00	0,0240	20,0	0,420	—	—
6,00	0,026	25,0	0,462	—	—
8,00	0,030	30,0	0,497	—	—
10,00	0,034	40,0	0,555	—	—
15,00	0,042	50,0	0,605	—	—
20,00	0,048	60,0	0,650	—	—
30,00	0,059	70,0	0,690	—	—

\* Boyd G. E., Adamson A. W., Myers L. S., J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 11, P. 2836—2848.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Отнесение основных полос поглощения катионитов в Н-форме и анионитов в ОН-форме\*

Полосы поглощения и иониты, в которых они наблюдаются, см <sup>-1</sup>	Отнесение полос
706 (АВ-17); 775 (КУ-2); 780 (КРФ); 835 (АВ-17, КРФ, КУ-2) 840—830 (СГ-1)	Внеплоскостные деформационные колебания СН-групп бензольного кольца при различных степенях замещения Деформационные колебания ОН-групп в карб-оксиде
903 (Аниониты II типа)	Колебания азота группы четвертичных аммониевых оснований
925 (КФ-11, АФ-2); 934 (КФ-21, КФ-11); 935 (КРФ)	Симметричные колебания одинарной связи Р—ОН
988 (КФ-11); 990 (КФ-21); 992 (АФ-2); 1005 (КРФ);	Асимметричные колебания одинарной связи Р—ОН

\* Отнесение полос сделано согласно данным в работах: [243—250]; Парамонова В. И. и др. Радиохимия, 1968, т. 10, № 6, с. 638—646.

Полосы поглощения и иониты, в которых они наблюдаются, см-1	Отнесение полос
950—900 (КБ-4П-2; КБ-2×7, КБ-2×2)	Неплоские деформационные колебания ОН-группы в СООН, связанных в димеры
980—960 (СГ-1)	Плоские деформационные колебания ОН-группы в СООН
1075; 980 (КРФ)	Симметричные и асимметричные колебания групп $R-PO_3^2-$
1060 (КРФ)	Колебания группы $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ HO \end{matrix} PO_2^-$
1100—1000 (КУ-2)	Колебания $SO_3H$ -группы в орто-положении в ядре
1140—1260 (КУ-2)	Колебания $SO_3H$ -группы в пара-положении в ядре
1060—1040 (АВ-16, АН-31)	Деформационные колебания ОН-групп, связанных с углеродным скелетом и аминогруппами
1134 (КФ-11); 1140, 1180 (Фосфорнокислые катиониты)	Валентные колебания двойной связи $P=O$ фосфорильной группировки при наличии водородной связи
1180 (СГ-1)	Колебания группировки с четвертичным атомом углерода и деформационные колебания $CH_2$ -группы в группе $CH_2COOH$
1200—1125 (КУ-2)	Колебания сульфогрупп
1210—1200 (Плечо, КРФ)	Валентные колебания группы $P=O$ , связанной водородной связью
1265 (КБ-4П-2); 1280 (СГ-1) 1255—1150 (КБ-2×2)	Валентные колебания $C-O$ и деформационные колебания $CN$ -групп в димеризованных $COOH$ -группах
1390—1360; 1650—1620; 2600—2580 (АВ-17)	Валентные колебания ОН групп, связанных с четвертичным атомом азота
1410—1390 (СГ-1)	Валентные колебания $CN_3$ -групп
1465, 1365 (КРФ);	Деформационные колебания групп $-CH_2-$ ;
1450—1420 (АВ-17);	$-CH-$
1380, 2850 (КУ-2)	Колебания групп $P-C_6H_5$
1420 (КРФ)	Скелетные колебания бензольного кольца
1470, 1420 (КУ-2); 1605, 1510 (КУ-2)	Пожничные колебания $CH_2$ -групп в линейной алифатической цепи
1460 (СГ-1)	Асимметричные валентные колебания $C=O$ -групп
1500—1490 (СГ-1)	Колебания $C=C$ -связей бензольного кольца
1520, 1575, 1620 (КРФ)	Деформационные колебания $=NH$ -групп
1650—1620 (АВ-16)	Деформационные колебания ОН-групп воды (не-связанной)
1670—1660 (КРФ)	Колебания группы $=P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$
1700—1650 (КРФ)	Деформационные колебания ОН-группы в $SO_3H$
1680 (КУ-2)	Валентные колебания карбонильных групп в димеризованных карбоксилах
1714 (КБ-4П-2); (КБ-2×7);	
1720 (КБ-2×2); 1730	
(СГ-1)	

Полосы поглощения и иониты, в которых они наблюдаются, см-1	Отнесение полос
1725—1720 (Карбоксильные катиониты)	Валентные колебания эфирного карбонила в мет-акрилатах
1735—1730 (Карбоксильные катиониты)	Валентные колебания эфирного карбонила в акрилатах
1805 (Аниониты II-го типа)	Колебания ковалентно связанной гидроксильной группы
2600—2100 (КРФ)	Валентные колебания групп Р—ОН, связанных водородной связью
2900 2600 (КФ-11, КФ-21, АФ-2)	Колебания ассоциированной РО—Н-группы
3100—2700 (СГ-1)	Валентные колебания групп $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ и $\text{—CH—}$
2760 (Слабоосновные аниониты)	Колебания диметиламиногруппы
2950 (КРФ)	Валентные колебания ОН-групп воды и Р—ОН-групп, не связанных водородной связью
3400—3200 (АВ-16)	Валентные колебания групп $\text{=NH}$
3500—3200 (КУ-2)	Валентные колебания ОН-группы в $\text{SO}_3\text{H}$
3700—3300 (СГ-1)	Валентные колебания ОН-групп



## ЛИТЕРАТУРА

1. Gregor H. P. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 24, p. 5525—5534.
2. Wheaton R. M., Hatch M. J. «Ion Exchange», A Series of Advances, edit. J. A. Marinsky, N. Y, M. Decker, 1969, v. 2, p. 191—234.
3. Люстгартен Е. И. и др. В сб.: Ионообменные материалы в народном хозяйстве, М., НИИТЭХИМ, 1973. См. с. 7.
4. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители. М., «Химия», 1972. 320 с.
5. Сударикова Н. И., Солдатов В. С. ЖПХ, 1971, т. 44, № 9, с. 1990—1994.
6. Freeman D. H., Patel V. C., Smith M. E. J. Polymer Sci., Part A, 1965, v. 3, № 8, p. 2893—2902.
7. Ласкорин Б. Н. и др. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М., «Наука», 1968. См. с. 152—169.
8. Богатырев В. Л., Яхин В. С., Юрьев Г. С. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. н., 1973, вып. 5, № 12, с. 36—39.
9. Варенцов В. К. и др. ДАН СССР, 1969, т. 186, № 2, с. 330—332.
10. Gordon J. E. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1150—1158.
11. Chesnut D. B., Hower J. F. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 7, p. 907—912.
12. Римап В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. Пер. с англ. Под ред. К. В. Чмутова, М., «Мир», 1973. 376 с.
13. Покровская А. И., Солдатов В. С. В сб.: Термодинамика ионного обмена. Минск, «Наука и техника», 1968. См. с. 84—91.
14. Myers G. E., Boyd G. E. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 521—529.
15. Исаева Г. Я., Акомов Г. А., Полянский Н. Г. Труды Моск. ин-та хим. машиностроения, 1972, вып. 46, с. 143—146.
16. Белов П. С. и др. ЖПХ, 1973, т. 46, с. 2031—2035.
17. Денисенко Э. И., Трушин Б. Н. Труды Кузбасского политехн. ин-та. 1971, вып. 36, с. 141—147.
18. Салдадзе К. М., Кельман Б. Я. В сб.: Химически активные полимеры и их применение. Л., «Химия», 1969. См. с. 236—240.
19. Васильев А. А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот. Л., «Наука», 1971. 300 с.
20. Никольский Б. П., Парамонова В. И. Усп. хим., 1939, т. 8, № 10, с. 1535—1567.
21. Парамонова В. И., Никитина Г. П., Васильева З. А. В сб.: Хроматография. Л., Изд-во ЛГУ, 1956. См. с. 42—51.
22. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., «Химия», 1970. 336 с.
23. Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах. Пер. с француз. Под ред. К. В. Чмутова, М., «Мир», 1967. 432 с.
24. Гельферих Ф. Иониты. Пер. с нем. Под ред. С. М. Черноброва. М., Издательлит, 1962. 490 с.
25. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии М., «Наука», 1964. 137 с.

26. Boyd G. E., Adamson A. W., Myers L. S. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 11, p. 2836—2848.
27. Marcus, Y. «Ion Exchange and Solvent extraction», edit. J. A. Marinsky, Y. Marcus, N. Y., M. Decker, 1973, v. 4, p. 2—119.
28. Вакуленко В. А., Кузнецова Е. П., Самборский И. В. ЖФХ, 1974, т. 48, с. 988—989.
29. Гельферих Ф. В. сб.: Ионный обмен. Пер. с англ. Под ред. С. М. Черноброва. М., «Мир», 1968. См. с. 281—331.
30. Горшков В. И., Воронцова О. Н., Сафонов М. С. В сб.: Термодинамика ионного обмена. Минск, «Наука и техника», 1968. См. с. 99—106.
31. Москвичев Б. В., Самсонов Г. В. ЖФХ, 1966, т. 40, № 1, с. 167—191.
32. Бутаев А. М. и др. ЖФХ, 1973, т. 47, с. 1817—1819.
33. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. Пер. с англ. Под ред. С. М. Черноброва. М.-Л., «Химия», 1966. 416 с.
34. Simek M. Coll. Czech. Chem. Comm., 1974, v. 39, p. 416—424.
35. Glueckauf E., Watts R. E. «Nature», 1961, v. 191 (№ 4791), p. 904—905.
36. Glueckauf E., Watts R. E. Proc. Roy. Soc., 1962, v. 268, p. 339—349.
37. Boyd G. E., Bunzl K. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 7, p. 1776—1780.
38. Reichenberg D., Wall W. F. J. Chem. Soc., 1956, p. 3364—3373.
39. Рейхсфельд В. О., Филиппов Н. А., Явшиц Г. П. ЖПХ, 1972, т. 45, № 11, с. 2487—2491.
40. Simek M. Coll. Czech. Chem. Comm., 1974, v. 39, p. 425—430.
41. Sharma H. D., Subramanian N. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, № 3, p. 457—467.
42. Манк В. В., Гребенюк В. Д., Зубенко И. Ф. Теор. и эксп. хим., 1973, т. 9, № 4, p. 563—567.
43. Омарова К. И. Канд. дис. ЛГУ, 1973.
44. Чернобережский Ю. М., Шукров М. Ш. Изв. АН ТаджССР. Физ.-мат и геол.-хим. н., 1972, № 2, с. 37—38.
45. Katchalsky A., Spitnik P. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, № 4, p. 432—446.
46. Gregor H. P. e. a. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 9, p. 874—881.
47. Gustafson R. L., Fillius H. F., Kunin R. Ind. Eng. Chem., Fundam., 1970, v. 9, № 2, p. 221—229.
48. Солдатов В. С. В сб.: Термодинамика ионного обмена. Минск, «Наука и техника», 1968. См. с. 136—144.
49. Hamann S. D. Austr. J. Chem., 1971, v. 24, p. 2439—2447.
50. Лоу Чжи-сянь, Савицкая Е. М., Брунс В. П. Высокомолекул. соед., 1961, т. 3, № 2, с. 237—243.
51. Симонов Е. Г., Семушин А. М., Кузин И. А. ЖПХ, 1972, т. 45, № 8, с. 1883—1885.
52. Gustafson R. L. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 6, p. 1563—1566.
53. Weiss D. E. e. a. Austr. J. Chem., 1966, v. 19, p. 561—587.
54. Mathieson A. R., Shet R. T. J. Polymer Sci., Part A—1, 1966, v. 4, p. 2945—2962.
55. Солдатов В. С. Простые ионообменные равновесия. Минск, «Наука и техника», 1972. 224 с.
56. Michaeli J., Katchalsky A. J. Polymer Sci., 1957, v. 23, p. 683—696.
57. Chatterjee A., Marinsky J. A. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 1, p. 41—47.
58. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., «Наука», 1969. 334 с.
59. Либинсон Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М., «Наука», 1969. 412 с.
60. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Пер. с англ. Под ред. Д. И. Рябчикова. М., «Мир», 1965. 564 с.
61. Schmid G. Z. Elektrochem., 1952, v. 56, p. 181—187.
62. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В. Электрохимия ионитов. Новосибирск. «Навка». 1972. 200 с.

63. Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П., Лазаренко К. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н., 1968, № 14, вып. 6, с. 36—40.
64. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Лаврова Т. А. ЖПХ, 1966, т. 34, № 1, с. 119—123.
65. Гребенюк В. Д. и др. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, «Наукова думка», 1971. Вып. 3. См. с. 57—59.
66. Freeman D. H., Scathard G. Science, 1964, v. 144, № 3616, p. 411—412.
67. Самсонов Г. В., Пасечник В. А. Усп. хим., 1969, т. 38, № 7, с. 1257—1293.
68. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1960. 355 с.
69. Boyd G. E., Soldano B. A. Z. Elektrochem., 1953, v. 57, № 3, p. 162—172.
70. Полянский Н. Г., Тулупов П. Е., Маркевич С. М. Коллоидн. ж., 1963, т. 25, № 2, с. 209—214.
71. Conway B. E. e. a. Rev. Macromol. Chem., N. Y., Martin Decker, 1972, v. 7, p. 114—235.
72. Pepper K. W., Reichenberg D., Hale D. K. J. Chem. Soc., 1952, p. 3129—3136.
73. Wiley R. H. e. a. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 1776—1779.
74. Мелешко В. П., Мягкой О. Н. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, № 6, с. 684—688.
75. Москвичев Б. В., Самсонов Г. В. ЖФХ, 1973, т. 47, № 7, с. 1858—1859.
76. Москвичев Б. В., Самсонов Г. В. ЖФХ, 1973, т. 47, № 8, с. 2067—2070.
77. Тихомиров И. А., Тихонов Г. С., Гофман Э. Р. ЖФХ, 1972, т. 46, № 5, с. 1202—1204.
78. Мусабеков К. Б., Пасечник В. А. Вестн. АН КазССР, 1970, т. 26, № 5, с. 54—58.
79. Некряч Е. Ф., Гороховатская Н. В., Куриленко О. Д. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, «Наукова думка», 1971, № 2. См. с. 166—171.
80. Högf eldt E. Nature, 1966, v. 210, p. 941—942.
81. Glueckauf E., Kitt G. P. Proc. Roy. Soc., 1955, A228, p. 328—341.
82. Inczedy J., Pasztler E. Acta Chim. Hungar., 1968, v. 56, № 1, p. 9—14.
83. Inczedy J., Högye J. Acta Chim. Hungar., 1968, v. 56, № 1, p. 109—115.
84. Pietrzyk D. J. Talanta, 1969, v. 16, p. 169—179.
85. Караваев М. М., Петрищев К. П. ЖПХ, 1970, т. 43, № 1, с. 145—150.
86. Frankel L. S. Analyt. Chem., 1973, v. 45, № 8, p. 1570—1571.
87. Архангельский Л. К. В сб.: Физико-химические свойства растворов. Л., Изд-во ЛГУ, 1964. См. с. 188—199.
88. Старобинец Г. Л., Новицкая Л. В. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, № 1, с. 105—109.
89. Govindan K. P., Indian J. Technol., 1964, v. 2, № 11, p. 361—364.
90. Dickel G. e. a. Z. phys. Chem., N. F., 1959, Bd. 20, № 3—4, S. 121—142.
91. Самченко З. А., Некряч Е. Ф., Куриленко О. Д. Укр. хим. ж., 1972, т. 38, № 5, с. 463—466.
92. Архангельский Л. К., Матерова Е. А. В сб.: Физико-химические свойства растворов. Л., Изд-во ЛГУ, 1964. См. с. 163—187.
93. Тевлина А. С. и др. Высокомогл. соед., 1973, А15, № 6, с. 1187—1190.
94. Dickel G., Hartmann J. W. Z. phys. Chem., N. F., 1960, Bd. 23, S. 1—28.
95. Евдокимова В. Н. и др. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1974, т. 17, № 4, с. 537—539.
96. Гороховатская Н. В., Некряч Е. Ф., Куриленко О. Д. Укр. хим. ж., 1972, т. 38, № 4, с. 338—342.
97. Lal B. B., Douglas W. J. M. Ind. End. Chem. Fundam., 1974, v. 13, № 3, p. 223—227.

98. Dickel G., Bunzl K. *Makromol. Chem.*, 1964, v. 79, p. 54—67.
99. Некряч Е. Ф. и др. *ДАН СССР*, 1966, т. 171, № 6, с. 1373—1375.
100. Манк В. В., Гребенюк В. Д., Куриленко О. Д. *Укр. хим. ж.*, 1974, т. 40, № 2, с. 160—162.
101. Alexander W. A., Markson A. M., McAuley A. J. *Chem. Soc.*, 1965, № 8, p. 4330—4335.
102. Zundel G. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1969, v. 8, № 7, p. 499—509.
103. Думанский А. В. и др. *Коллоидн. ж.*, 1967, т. 39, № 1, с. 602—604.
104. Куриленко О. Д., Гребенюк В. Д., Манк В. В. *Вісник АН УРСР*, 1973, № 11, с. 28—40.
105. Манк В. В. и др. *ДАН СССР*, 1972, т. 202, № 2, с. 377—379; 1972, т. 203, № 5, с. 1115—1117.
106. Быстров Г. С. и др. *Коллоидн. ж.*, 1973, т. 35, № 2, с. 336—339.
107. Григорьева Г. А. Канд. дис. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1972.
108. Николаев Н. И. и др. *ДАН СССР*, 1971, т. 198, № 2, с. 369—372.
109. Самборский И. В., Вакуленко В. А., Педикова Л. Н. *ЖПХ*, 1973, т. 46, № 5, с. 1162—1163.
110. Resch G. *Trüb. SEVEDEAU*, 1971, v. 24, № 336, p. 491—496.
111. Мягкой О. Н., Рягузов А. И. В сб.: *Теория и практика сорбционных процессов*. Воронеж, Изд. Воронежского гос. ин-та, 1966, вып. 1, с. 240—243.
112. Дроздинов А. Л. и др. В сб.: *Ионный обмен в гидрометаллургии и очистке сточных вод*. Алма-Ата, «Казмеханобр.», 1972, вып. 10. См. с. 18—21.
113. Navas J. In: *Ionenaustauscher und ihre Anwendungen. Vorträge auf dem Symposium in Balatonszeplak, 27—29 Mai 1963*. Budapest, *Academiai kiado*, 1965, p. 121—125.
114. Golden L. S., Irvin J. *Chem. Ind.*, 1972, № 21, p. 837—844.
115. Тулунов П. Е., Полянский Н. Г. *Усп. хим.*, 1973, т. 42, № 9, с. 1650—1680.
116. Полянский Н. Г., Тулунов П. Е. *Усп. хим.*, 1971, т. 40, № 12, с. 2250—2279.
117. Тулунов П. Е. *ЖФХ*, 1971, т. 45, с. 665—669.
118. Тулунов П. Е. и др. *ЖФХ*, 1973, т. 47, № 1, с. 150—153.
119. Тулунов П. Е., Гребень В. П., Бутаев А. М. *ДАН СССР*, 1973, т. 210, № 6, с. 1392—1395.
120. Тулунов П. Е. и др. В сб.: *Ионообменные мембраны в электрохимии*. Л., «Химия», 1970. См. с. 33—38.
121. Казанцев Е. И., Липунов И. Н. *ЖПХ*, 1974, т. 47, № 6, с. 1393—1395.
122. Полянский Н. Г., Исаева Г. Я., Акопов Г. А. *ЖПХ*, 1973, т. 46, № 10, с. 2257—2261.
123. Полянский Н. Г. и др. *ЖФХ*, 1975, т. 49, № 9, с. 2200—2204.
124. Полянский Н. Г. и др. *ЖПХ*, 1975, т. 53, № 1, с. 59—64.
125. Виноградов В. М. Канд. дис. Свердловск, Уральский политехн. ин-т, 1971.
126. Фишер С., Кунин Р. В сб.: *Аналитическая химия полимеров*. В 3-х томах. Т. I. Пер. с англ. Под ред. А. П. Крейкова, М., Издательство, 1963. См. с. 458—494.
127. Олосов В. Н. В сб.: *Иониты, их свойства и применение*. Свердловск, Изд. Уральского политехн. ин-та, 1970. См. с. 138—139.
128. Jardy A., Barbier Y., Rosset R. *Bull. Soc. chim. France*, 1971, № 8, p. 3088—3089.
129. Вертешев М. С., Камалов О. К. *Хим. пром.*, 1971, № 6, с. 458—460.
130. Стремковский Л. Л., Гельперин Н. И., Ключева Л. М. *Хим.-фарм. ж.*, 1973, № 1, с. 40—42.
131. Decker P., Höller H. J. *Chromatog.*, 1962, v. 7, p. 392—399.
132. Hamilton P. B. *Analyt. Chem.*, 1958, v. 30, № 5, p. 914—919.
133. Moore S., Spackman D. H., Stein W. H. *Analyt. Chem.*, 1958, v. 30, № 7, p. 1185—1190.
134. Simonson R. «*Svensk. Kemisk. Tidskrift*», 1961, v. 73, p. 531—532.
135. Scott C. D. *Analyt. Biochem.*, 1968, v. 24, p. 292—298.
136. Vassiliou B., Kunin R. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 1328—1329.

137. Koprda V., Fojtik M. Chem. Listy, 1968, v. 62, p. 679—683.
138. Архангельский Л. К., Матерова Е. А., Кисельгоф Г. В. Вестн. ЛГУ, 1965, № 16, с. 74—82.
139. Богатырев В. Л. Иониты в смешанном слое. Л., «Химия», 1968. 212 с.
140. Mulokozi A. M. Lab. Pract., 1972, v. 21, № 12, p. 872.
141. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. Пер. с чешск. Под ред. Л. Д. Бергельсона. М., «Мир», 1966, 752 с.
142. Petera V. Chem. Listy, 1974, v. 68, № 2, p. 201—206.
143. Лурье А. А. «Агрохимия», 1966, № 10, с. 109—115.
144. Самборский И. В., Салдадзе К. М. В сб.: Химически активные полимеры и их применение. Л., «Химия», 1969. См. 230—236.
145. Heitmann H. G., Schmidt K. R. Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer, 1954, v. 32, p. 360—363.
146. Ключева Л. М., Горбунова С. С. Хим.-фарм. ж., 1971, т. 5, № 11, с. 43—45.
147. Holloway J. H., Hollifield P. Proc. Am. Power Conf. (Chicago), 1971, v. 33, p. 815—822.
148. Мягкой О. Н., Сердюкова М. И. В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, Изд. Воронежского гос. ун-та, 1973, вып. № 8, с. 35—37.
149. Bolto B. A. e. a. In: Ion Exch. Process. Ind., Pap. Conf., London, 1969 (Pub. 1970), p. 270—280.
150. Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П., Прохоренко Н. И. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, «Наукова думка», 1971. Вып. 3. См. с. 17—51.
151. Mikes J. A., Haklits J. J. Polymer Sci. Part C, 1965 (Pub. 1968), № 16 (Pt. 7), p. 3719—3722.
152. Мелешко В. П. и др. «Электрохимия», 1972, т. 8, № 10, с. 1487—1489.
153. Von Goldammer E. e. a. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2767—2776.
154. Sharma H. D., Subramanian N. Analyt. Chem., 1969, v. 41, № 14, p. 2063—2064.
155. Словохотова Н. А., Никашина В. А., Сениявин М. М. ЖФХ, 1961, т. 35, № 10, с. 2387—2388.
156. Meffroy-Biget A. M. J. Chim. Phys. et de phys.-chim. Biol., 1970, v. 67, № 9, p. 1588—1593.
157. Neumann W. R., Rochon F. D. Canad. J. Chem., 1965, v. 43, p. 3483—3485.
158. Фр. пат. 1491520 (1967); С А., 1968, v. 69, 61813 p.
159. Галимов Ж. Ф., Дубинина Г. Г., Масагутов Р. М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М., «Химия», 1973. 192 с.
160. ГОСТ 10900—74. Методы определения фракционного состава.
161. Казанцев Е. И. и др. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск, Изд. Уральского политехн. ин-та, 1969. 152 с.
162. Alex W., Koglin B., Leschonski K. Chem. Ing. Technik, 1974, v. 46, № 1, p. 23—26; *ibid.*, 1974, v. 46, № 3, p. 101—106; *ibid.*, 1974, v. 46, № 9, p. 387—391.
163. Kressman T. R. E., Kitchener J. A. Disc. Faraday Soc., 1949, № 7, p. 90—104.
164. Фриман Д. Х. В сб.: Ионный обмен. Пер. с англ. Под ред. С. М. Чернوبرова. М., «Мир», 1968. См. с. 332—367.
165. Шамрицкая И. П., Матвеева М. В. В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, Изд. Воронежского гос. ин-та, 1971. Вып. 5. См. с. 61—64.
166. Vasicek Z., Pasek M., Trojan J. Chem. Prům., 1965, v. 15, № 5, p. 296—298.
167. Шуккин Е. Д., Бессонов А. И., Паранский С. А. Механические испытания катализаторов и сорбентов. М., «Наука», 1971. 56 с.
168. Vasicek Z. Chem. Prům., 1965, v. 40, № 9, p. 549—553.
169. Kunin R. Ion exchange Resins, J. Wiley. N. Y., 1958, p. 350—385.

170. Брудкус Т. К. и др. ЖПХ, 1974, т. 47, № 4, с. 840—843.
171. Полипанов И. С., Кожевников А. В., Пякус М. З. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов, М., «Наука», 1968. См. с. 198—208.
172. Seidl J., Malinsky J. Chem. Prüm., 1963, v. 13, № 2, p. 100—104.
173. Богинский В. В. и др. ЖФХ, 1972, т. 46, № 7, с. 1871—1873.
174. Gregor H. P., Held K. M., Bellin J. Analyt. Chem., 1951, v. 23, № 4, p. 620—622.
175. Parrish J. R. J. Appl. Chem., 1965, v. 15, p. 280—288.
176. Scatchard G., Anderson N. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 9, p. 1536—1539.
177. Polak F., Bortel E. Zesz. Nauk. Uniw. Jagiell., Prace chem., 1967, v. 12, p. 171—179.
178. Полянский Н. Г., Исаева Г. Я., Акопов Г. А. ЖПХ, 1973, т. 46, № 2, с. 363—366.
179. Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Ключева Л. М. Зав. лаб., 1961, т. 27, № 11, с. 1375—1376.
180. Вулик А. И., Богатырев В. Л. ЖПХ, 1965, т. 38, № 1, с. 99—102.
181. Епифанова С. С., Сафонов М. С., Горшков Д. И. Вестн. МГУ, 1970, № 3, с. 297—299.
182. Lumbroso R., Reverbori M. Genie Chimique, 1964, v. 92, № 4, p. 99—101.
183. Плаченков Т. Г. Ртутная порометрическая установка П-3М. Л., Изд. ленинградского технологич. ин-та им. Ленсовета, 1968. 24 с.
184. Krska F., Dusek K. J. Polymer Sci., Part C, 1972, v. 38, p. 121—133.
185. Blasius E., Pittack H., Negwer M. Angew. Chem., 1956, v. 68, № 21, p. 671—677.
186. Пилипчук Ю. С., Холмогоров А. Г., Шуфледович В. И. 8-е Сибирское совещание по спектроскопии (Иркутск, 5—8 сентября 1972). Ч. 2. Молекулярная спектроскопия. Иркутск, Изд. СО АН СССР, 1972, с. 37—38.
187. Экспериментальные методы исследования катализа. Пер. с англ. Под ред. А. М. Рубинштейна. М., «Мир», 1972. 480 с.
188. Соминский Д. С., Ходаков Г. С. Прибор для определения удельной поверхности дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота. М., «Гостройиздат», 1957. 25 с.
189. Ласкорин Б. Н. и др. Зав. лаб., 1973, т. 39, № 4, с. 448—449.
190. Naul R., Dümbsen G. Chem. Ing. Techn., 1960, v. 32, Heft 4, s. 349—354.
191. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Радужкевич Л. В. ЖФХ, 1947, т. 21, № 11, с. 1351—1362.
192. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Пер. с англ. М., «Мир», 1973. 656 с.
193. Gärtner K., Griebbach R., Anton E. Koll. Z., 1961, Bd. 175, Heft 2, S. 123—126.
194. Тростянская Е. Б. и др. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М., «Наука», 1968. См. с. 17—22.
195. Frankel L. S. Analyt. Chem., 1971, v. 43, № 11, p. 1506—1508.
196. Юрченко В. С. и др. В сб.: Избирательная сорбция антибиотиков. Труды ЛХФИ. Л., 1968. Вып. 25. См. с. 121—146.
197. Ласкорин Б. Н. и др. ЖПХ, 1968, т. 41, с. 1960—1971.
198. Бутаев А. М. Канд. дис. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
199. Зеленина Е. Н. и др. Пласт. массы, 1968, № 8, с. 59—60.
200. Nandan D., Gupta A. R., Shankar J. Indian J. Chem., 1972, v. 10, № 1, p. 83—87.
201. Blasius E., Schmitt R., Fresenius' Z. analyt. Chem., 1968, Bd. 241, № 1, S. 4—9.
202. Neumann W. R., Rochon F. D. Analyt. Chem., 1966, v. 38, № 4, p. 638—639.
203. Dusek K. e. a. Chem. Prüm., 1961, v. 11, p. 439—444.
204. Kraus K. A., Moore G. E. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1457—1460.
205. Dickel G. e. a. Z. phys. Chem., 1969, Bd. 67, S. 210—219.

206. Солдатов В. С., Беспалько М. С., Новицкая Л. В. ЖФХ, 1967, т. 41, № 9, с. 2210—2213.
207. Догадкин Б. А., Донцов А. А. Коллоидн. ж., 1961, т. 23, с. 346—347.
208. Конюшко И. М., Конюшко Л. И. В сб.: Гетерогенные реакции и реакционная способность. Минск, «Высшая школа», 1964. См. с. 48—59.
209. Arnold R., Macintosh C., Stephen M. Chem. Ind. (London), 1961, p. 2051—2052.
210. Догадкин Б. А., Печковская К., Черникина Л. Коллоидн. ж., 1946, т. 8, № 1—2, с. 31—44.
211. Alex J., Sykora F. Chem. Listy, 1959, v. 53, p. 281—283.
212. Горшков В. И., Словецкий В. И., Панченков Г. М. Коллоидн. ж., 1961, т. 23, № 3, с. 345.
213. Hudecek S., Pelzbauer Z. Coll. Czech. Chem. Commun., 1969, № 34, p. 349—353.
214. Чмутов К. В. ЖФХ, 1969, т. 43, № 6, с. 1633—1634.
215. Шарапова Н. П., Чмутов К. В., Коршунова С. П. ЖФХ, 1974, т. 45, с. 2899—2900.
216. Горшков В. И., Кустова Л. В. Вестн. МГУ, хим., 1969, вып. 4, с. 110—112.
217. Дубинин М. М., Чмутов К. В. Физико-химические основы противогазового дела. М., 1939, 328 с.
218. Некрич Е. Ф. и др. Укр. хим. ж., 1972, т. 38, с. 581—586.
219. Боголюбов Я. Х., Перышкина Н. Г., Солдатов В. С. Вестн. АН БССР, сер. хим. н., 1966, № 1, с. 35—38.
220. Эйриш М. В., Изв. вузов, хим. и хим. технол., 1961, т. 4, № 5, с. 775—780.
221. Fischer W. Z. phys. Chem. (Leipzig), 1971, Bd. 246, № 1—2, S. 42—48.
222. Исмаилов П. Р., Ризаев Н. У., Юсупбеков Н. Р. Узб. хим. ж., 1968, № 6, с. 29—31.
223. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Пер. с англ. Под ред. Ю. Н. Чиргадзе. М., «Мир», 1972. 408 с.
224. Bunzl K., Sansoni B. Z. Naturforsch., 1970, Bd. 256, Heft 8, Teil b, S. 808—820.
225. Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П. Изв. СО АН СССР, сер. хим. н., 1967, № 2, вып. 1, с. 22—26.
226. Spiegler K. S., Coryell C. D. Science, 1951, v. 113, № 2941, p. 546—547.
227. Петканчин И., Сидорова М., Изв. на отделението за химически науки (Българска АН), 1974, т. VII, № 1, с. 125—129.
228. Sargov A., Hagen E. Plaste u. Kautschuk, 1968, Bd. 15, № 5, S. 358—359.
229. Parrish J. R. Analyt. Chem., 1973, v. 45, № 9, p. 1659—1662.
230. Лурье А. А. «Агрохимия», 1964, № 1, с. 80—86.
231. Рагинская Л. К., Манова Т. Г., Ефремова В. И. ЖАХ, 1973, т. 28, с. 1843—1845.
232. Schöniger W. Mikrochim. acta, 1955, № 1, p. 133—139; *ibid.* 1956, № 4—6, p. 869—876.
233. Полянский Н. Г., Тулупов П. Е. В сб. Исследование свойств ионообменных материалов. М., «Наука», 1964. См. с. 145—151.
234. Pauwels J., Lauer K. F. Fresenius' Z. anal. Chem., 1968, Bd. 240, № 4, S. 225—228.
235. Фролова Н. Ф., Андреев М. Б., Ковалева М. П. В сб.: Ионообменные материалы в народном хозяйстве. М., НИИТЭХИМ, 1973. См. с. 166—168.
236. Bowen H. I. M. Analyt. Chem., 1968, v. 40, № 6, p. 969—970.
237. Шемякин Ф. М., Зеленина Е. Н. Зав. лаб., 1969, т. 35, № 6, с. 657—658.
238. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Изв. вузов, хим. и хим. технол., Деп. № 1355—75 от 19/V 1975 г.
239. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В. ЖПХ, 1974, т. 47, № 10, с. 2364—2364.

240. Полянский Н. Г. и др. ЖФХ, 1974, т. 48, № 8, с. 2048—2052.
241. Киселева Е. Д., Табакова С. В., Чмутаев К. В. ЖФХ, 1974, т. 48, № 5, с. 1106—1109.
242. Трайон М., Горовиц Э. В сб.: Аналитическая химия полимеров. В 3 томах. Т. 2. Под ред. Г. Кляйна, Пер. с англ. Под ред. А. П. Крешкова, М., «Мир», 1965. См. с. 244—283.
243. Мелешко В. П., Угланская В. А., Завьялова Т. А. Инфракрасные спектры поглощения ионитов. Воронеж, Изд. Воронежского гос. ун-та, 1972. 82 с.
244. Whittington D., Millar J. R. J. Appl. Chem., 1968, v. 18, № 4, p. 122—128.
245. Угланская В. А. и др. В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. Вып. 8. Воронеж, Изд. Воронежского гос. ун-та, 1973. См. с. 46—49.
246. Чувелева Э. А. и др. ЖФХ, 1972, т. 46, № 1, с. 93—98.
247. Ласкорин Б. Н. и др. ЖПХ, 1960, т. 42, № 3, с. 522—529.
248. Шамрицкая И. П. и др. В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. Вып. 7. Воронеж, Изд. Воронежского гос. ун-та, 1972. См. с. 38—40.
249. Ласкорин Б. Н. и др. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М., «Наука», 1968. См. с. 146—151.
250. Завьялова Т. А., Угланская В. А., Матюхина Г. В. В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. Вып. 8. Воронеж, Изд. Воронежского гос. ун-та, 1973. См. с. 50—53.
251. Christova R. Годешник на Софийския университет «Климент Охридски», 1969/1970, т. 64, с. 179—187.
252. Kveder N. Chem. Ind., 1970, v. 19, № 13, p. 141—142.
253. Ласкорин Б. Н., Федорова Л. А., Стулин Н. П. Пласт. массы, 1971, № 2, с. 46—49.
254. Salmaowici B. Rev. Chim. (Bucharest), 1968, v. 19, № 4, p. 222—223.
255. Быстров Г. С., Николаев Н. И., Григорьева Г. А. ЖФХ, 1973, т. 47, № 4, с. 1004—1006.
256. Голиков В. П. и др. ЖФХ, 1972, т. 46, № 9, с. 2436—2438.
257. Gordon J. E. Chem. Ind., 1962, № 6, p. 267—268.
258. Ласкорин Б. Н., Федорова Л. А., Стулин Н. П. ЖФХ, 1973, т. 47, № 4, с. 964—966.
259. Дроярнов А. Л. и др. Труды ин-та «Казмеханообр», Алма-Ата, 1971, сб. № 5, с. 106—112.
260. Захарова Н. С., Чашина О. В., Захаров Б. Г. ЖФХ, 1974, т. 48, № 2, с. 295—298.
261. Водолазов Л. И. и др. ЖПХ, 1972, т. 45, № 6, с. 1242—1247.
262. Freeman D. H., Patel V. C., Smith M. E. J. Polymer Sci., Part A, 1965, v. 3, p. 2893—2909.
263. Старобинец Г. Л., Кулькина С. Д. ЖФХ, 1965, т. 39, № 12, с. 3089—3091.
264. Zundel G., Metzger H. Z. Phys. Chem., 1969, Bd. 240, № 1—2, S. 50—64.
265. Pfeiffer G., Hennig K., Usmanowa S. Z. Phys. Chem., 1970, Bd. 244, № 1—2, S. 113—116.
266. Копылова В. Д. и др. В сб.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИПМ, 1973. См. с. 45—46.
267. Рачинский В. В., Колосов И. В. Зав. лаб., 1963, т. 29, № 8, с. 926—927.
268. Рачинский В. В., Салдадзе К. М. В сб.: Теория и практика ионного обмена. М., «Наука», 1968. См. с. 154—159.
269. Полянский Н. Г. Докт. дис. ЛГУ, 1969.
270. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В. Труды Моск. ин-та хим. машиностроения, 1974, вып. 51, с. 131—133.
271. Никитина А. И. и др. ЖПХ, 1974, т. 47, № 6, с. 1302—1305.
272. Тулунов П. Е. и др. ЖПХ, 1974, т. 47, № 7, с. 1663—1665.
273. Dima M. Bull. Inst. Politech. Jasi, 1964, v. 10, p. 123—138.
274. Полянский Н. Г. ЖПХ, 1960, т. 33, с. 1108—1115.



275. Cerana L. A., Bielsa L. B. Rev. fac. ing. quim. (Univ. nacl. litoral, Santa Fe, Arg.), 1960, v. 28, p. 81—86; С. А., 1961, v. 55, 9158 p.
276. Ungar J. Analyt. Chem., 1962, v. 34, № 3, p. 413—414.
277. Полянский Н. Г. Изв. вузов, хим. и хим. технол., 1958, т. I, № 2, с. 152—159.
278. Полянский Н. Г., Шабуров М. А. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 304—309.
279. Пашков А. Б. и др. Пласт. массы, 1961, № 5, с. 20—25.
280. Ficken G. E., Lane E. S. Anal. Chim. Acta, 1957, v. 16, p. 207—209.
281. Полянский Н. Г., Шабуров М. А., Ефимов А. А. ЖАХ, 1964, т. 19, № 10, с. 1192—1194.
282. Fisher S., Kunin R. Analyt. Chem., 1955, v. 27, № 7, p. 1191—1194.
283. Штамберг Ю., Юрачка Ф. ЖПХ, 1962, т. 35, № 10, с. 2295—2302.
284. Wilson A. L. J. Appl. Chem., 1959, v. 9, № 9, p. 466—474.
285. Зеленина Е. Н. Материалы семинара «Повышение эффективности контроля химического состава материалов». М., Моск. Дом науч.-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1972, янв., с. 137—142.
286. Mikes J. A., Kovacs L. I. J. Polymer Sci., 1962, v. 59, p. 209—214.
287. Зеленина Е. Н., Шемякин Ф. М., ЖПХ, 1973, т. 46, № 8, с. 1849—1850.
288. Kirby J. R., Baldwin A. J. Analyt. Chem., 1968, v. 40, № 4, p. 689—695.
289. Milicka L. Z. phys. Chem. (Leipzig), 1972, Bd. 249, № 3—4, s. 177—180.
290. Демченко П. А., Бойко В. П., Танчук Ю. В. Высокомолекуляр. соед., 1971, 13 А, № 12, с. 2808—2809.
291. Копылова В. Л., Асамбадзе Г. Л., Салдадзе К. М. Зав. лаб., 1969, т. 35, № 10, с. 1180—1181.
292. Короткина Л. Г., Баев Ф. К. ЖАХ, 1964, т. 19, № 6, с. 664—667.
293. Bogdaniak-Sulinska W. Przem. Chem., 1971, v. 50, № 10, p. 663—665.
294. Якушева З. П. ЖПХ, 1965, т. 38, № 1, с. 181—185.
295. Эйриш З. Н., Эйриш М. В. Изв. АН КазССР, сер. хим., 1969, № 6, с. 59—65.
296. Navas J., Pungor E. Mikrochim. Acta, 1966, № 4—5, p. 660—665.
297. Sansoni B. Angew. Chem., 1963, v. 75, № 3, p. 164.
298. Villiers J. P., Parrish J. R. J. Polymer Sci., Part A, 1964, v. 2, p. 1331—1340.
299. Михеев Н. Б. ЖАХ, 1959, т. 14, № 6, с. 735—736.
300. Lisicki L. Przem. Chem., 1950, № 1, p. 45—46.
301. Даванков А. Б., Санто И. Зав. лаб., 1963, т. 29, № 11, с. 1304—1306.
302. Kunin R., Barry R. E. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 1269—1272.
303. Gustafson R. L., Fillius H. F., Kunin R. Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 909—915.
304. Ochiai K., Seto K. J. Nucl. Sci. Technol., 1971, v. 8, № 7, p. 377—381.
305. Juda W., Carron M. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 3295—3310.
306. Корнелли М. Э., Легенченко М. А. В сб.: Исследование свойств ионообменных материалов. М., «Наука», 1964. См. с. 22—29.
307. Лукьянова Н. Л., Салдадзе К. М., Сенькова Л. А. В сб.: Ионообменные материалы в народном хозяйстве. М., ИНИТОХИМ, 1970. См. с. 173.
308. Николаев Н. И. и др. В сб.: Методы и приборы определения состава и свойств веществ. Фрунзе. «Илим», 1968. См. с. 82—89.
309. Лебедев К. Б. и др. ЖПХ, 1974, т. 47, № 4, с. 837—840.
310. Conway D. E., Green J. H. S., Reichenberg D. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, Part 5, p. 511—520.
311. Дадабаев А. Ю., Мокрышев А. И. Труды ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, Алма-Ата, 1972, т. 48, с. 3—7.
312. Горшков В. И. В сб.: Термодинамика ионного обмена. Минск. «Наука и техника», 1968. См. с. 122—135.
313. Старобинец Г. Л., Солдатов В. С. ЖФХ, 1963, т. 37, № 2, с. 296—300.

314. Солдатов В. С., Суховер Р. М. В сб.: Термодинамика ионного обмена. Минск, «Наука и техника», 1968. См. с. 145—155.
315. Сенявин М. М., Алексеев В. А. В сб.: Термодинамика ионного обмена. Минск, «Наука и техника», 1968. См. с. 156—161.
316. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., Издательский центр, 1952. 540 с.
317. Фролов С. В., Шостак Р. Я. Курс высшей математики. М., «Высшая школа», 1966. 664 с.
318. Райхенберг Д. В сб.: Ионный обмен. Пер. с англ. Под ред. С. М. Черноброва. М., «Мир», 1968. См. с. 104—173.
319. Тихомиров И. А. и др. ЖФХ, 1974, т. 48, № 7, с. 1789—1791.
320. Никольский Б. П., Богатова Н. Ф. Вестник ЛГУ, сер. физ. и хим., 1961, № 16, вып. 3, с. 97—107.
321. Freeman D. H., Patel V. C., Buchanan T. M. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 1477—1481.
322. Гребень В. П. Канд. дис. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971.
323. Тулупов П. Е. и др. ЖФХ, 1973, т. 47, № 4, с. 975—979.
324. Седнев М. П., Старобинец Г. Л. В сб.: Гетерогенные реакции и реакционная способность. Минск, «Высшая школа», 1964. См. с. 20—25.
325. Brown D. J., Ray N. F. Effluent and Water Treatment J., 1968, v. 8, p. 394—400.
326. Шабуров М. А., Салдадзе К. М. ЖПХ, 1968, т. 41, № 10, с. 2179—2183.
327. Басаргин Н. Н., Ногина А. А. ЖАХ, 1967, т. 22, № 3, с. 394—398.
328. Полянский Н. Г. и др. ЖПХ, 1973, т. 40, № 10, с. 2213—2217.
329. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. II. Методы анализа. М., Госхимиздат, 1963. 1032 с.
330. Полянский Н. Г. и др. ЖПХ, 1965, т. 38, № 4, с. 910—918.
331. Frisch N. W., Kupin R. Ind. Eng. Chem., 1957, v. 49, № 9, p. 1365—1372.
332. Казанцев Е. И., Виноградов В. М., Шабалин В. М. В сб.: Иониты, их свойства и применение. Свердловск, Изд. Уральского политехн. ин-та, 1970. См. с. 35—44.
333. Полянский Н. Г. и др. В сб.: Ионный обмен и иониты. Л., «Наука», 1970. См. с. 146—150.
334. Шабуров М. А., Салдадзе К. М. ЖПХ, 1966, т. 39, № 1, с. 106—113.
335. Клочкова Т. А., Угрянская В. А. В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, Изд. Воронежского гос. ун-та, 1971, вып. 5, с. 52—54.
336. Armitage G. M., Lyle S. J. Talanta, 1973, v. 20, № 3, p. 315—320.
337. Mizuno P. Kogyo Kagaku Zasshi, 1966, v. 69, № 6, p. 1254—1257; C. A., 1966, v. 65, p. 17125b.
338. Киселева Е. Д. ЖФХ, 1971, т. 45, № 9, с. 2302—2304.
339. Fang F. T. Pros. Intern. Congress of Catalysis (3rd), Amsterdam, 1964, v. 2, p. 901—913.
340. Тулупов П. Е., Карпов О. Н. ЖФХ, 1973, т. 47, № 6, с. 1420—1423.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Hering R. Предложение по номенклатуре ионитов: J. Chromatogr., 1974, v. 102, p. 141—148.
- Солдатов В. С., Новицкая Л. В., Соснович З. И. О состоянии воды, поглощенной анионитом (Дауэкс 1×4), Коллоид. ж., 1974, т. 36, № 5, p. 990—992.
- Braud C., Selegny E. Соотношение набухания и селективности ионообменных смол. 1. Определение набухания сульфосмол в воде, Separation Sci., 1974, т. 9, p. 13—19.

- Рубинштейн Р. Н., Алексеенко В. А., Махалов Е. М. Определение истинных констант обмена ионов и констант нестойкости (диссоциации) их комплексов, образующихся в фазе ионита, по зависимости кажущихся констант обмена от степени заполнения ионита, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 8, с. 1692—1698.
- Светлов А. К. и др. Изучение кинетики сорбции катионов катионитами потенциостатическим методом, ЖФХ, 1975, т. 49, № 2, с. 469—473.
- Dodds J.-A., Tondeur D. Определение коэффициентов диффузии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$  в катионите. J. Chim. phys. et phys. Chim. Biol., 1974, т. 71, р. 238—242.
- Филатова Л. Н., Шелякина М. А., Егоров Е. В. Кондиционирование и регенерация фосфорсодержащих сорбентов, используемых для получения особо чистых веществ, Реактивы и особо чистые вещества, 1974, вып. 36, с. 81—86.
- Полянский Н. Г., Горбунов Г. В. Методы исследования гетерогенности макропористых катионитов в сухом и гидратированном состоянии. Второй Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена (тезисы докладов), Минск, 1975, с. 71—72.
- Lal B. B., Douglas W. J. M. Технические приемы для измерения сорбции воды гранулами ионитов, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1973, v. 12, p. 381—384.
- Lal B. B., Douglas W. J. M. Равновесие сорбции воды и объемное изменение гранул ионита, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1974, v. 13, p. 223—227.
- Дроянов А. Л. Методика фиксации гранул для измерения величины относительной набухаемости гранул ионитов, Труды гос. научн. исследований и проектн. ин-та «Казмеханобр.», 1974, сб. № 13, с. 165—169.
- Зеленина Е. Н. Метод определения влаги в итермостойких анионитах, сб. Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси, М., Изд-во Моск. Дома научно-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1975, с. 167—173.
- Тулупов П. Е., Гребень В. П., Бутаев А. М. К методике определения коэффициента влагоемкости ионитов, Второй Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена (тезисы докладов). Минск, 1975, с. 101—103.
- Самченко З. А., Некряч Е. Ф., Куриленко О. Д. Калориметрическое исследование обмена разновалентных ионов на сульфостирольном катионите КУ-2, Укр. хим. ж., 1974, т. 40, № 7, с. 707—710.
- Asker P., Corte F., Hoste J. Определение воды в сильноосновном анионите титрованием по Фишеру, Analyt. chim. acta, 1974, v. 73, № 1, p. 198—203.
- Шабаташ А. Н. и др. Спектроскопический метод исследования структуры полимерных каркасов ионитов, Второй Всесоюз. симпозиум по термодинамике ионного обмена, Минск, 1975, с. 166—167.
- Богатырев В. Л., Яхин В. С., Юрьев Г. С. Рентгенографическое изучение структуры органических ионитов, Второй Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена (тезисы докладов), Минск, 1975, с. 168—171.
- Нескер Н. Метод оценки основности сильноосновных анионитов, J. Chromatogr., 1974, v. 102, p. 135—138.
- Бабкин Р. Л., Киселева Л. В. Испытание ионитов методом ступенчатого потенциометрического титрования. В кн.: Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. М., «Энергия», 1974, вып. 5, с. 142—146.
- Зеленина Е. Н., Бусев А. И., Шемякин Ф. М. Современное состояние и перспективы развития методов исследования отравляемости анионитов по модельным органическим соединениям. В кн.: Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси. М., Изд-во Моск. Дома научно-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1975, с. 167—173.
- ✓ Полянский Н. Г., Горбунов Г. В. Быстрый метод определения обменной емкости катионитов. ЖАХ, 1976, т. 31, № 3, с. 426—428.
- Полянский Н. Г., Горбунов Г. В. Быстрый метод потенциометрического титрования карбоксильных катионитов. Изв. ВУЗов МВ и ССО СССР, сер. «Химия и хим. технол.», 1976, т. 19, № 3, с. 482—483.

- Калинина М. Д. и др. Непрерывный метод определения коэффициентов диффузии в ионитах. В кн.: Диффузионные процессы в ионитах. М., Изд-во НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973, с. 4—19.
- Знаменский Ю. П., Касперович А. И. Методы исследования процессов массопереноса в ионитах без анализа состава фаз. В кн.: Диффузионные процессы в ионитах. М., Изд-во НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973, с. 20—29.
- Рачинский В. В., Гарнецкий В. А. Определение концентрационных констант ионообменного равновесия ионов щелочных и щелочноземельных металлов методом фронтальной радиохроматографии, Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., 1975, вып. 3, с. 196—200.

НИКОЛАЙ ГЕОРГИЕВИЧ ПОЛЯНСКИЙ  
ГЕННАДИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ГОРБУНОВ  
НИНА ЛЕОНИДОВНА ПОЛЯНСКАЯ

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНИТОВ**

Редактор В. Л. Абрамова  
Технический редактор Г. И. Косачева  
Художник М. Ф. Ольшевский  
Корректоры Л. А. Волкова, Л. В. Гаврилина

Т 09805. Сдано в наб. 25/II 1976 г. Подп. к печ. 28/IV 1976 г.  
Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 13.  
Уч.-изд. л. 14,56. Тираж 3600 экз. Зак. № 246. Изд. № 828.  
Цена 89 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Строминка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113106, Нагатинская ул., д. 1.